

Grenzflächenkatalyse in Pickering-Zweiphasensystemen: vom Emulsionsdesign zu grünen Reaktionen

Marc Pera-Titus,* Loïc Leclercq, Jean-Marc Clacens, Floryan De Campo und Véronique Nardello-Rataj*

Grenzflächen · Grüne Chemie · Phasentransferkatalyse · Trägerkatalysatoren · Zweiphasenkatalyse

Pickering-Emulsionen sind tensidfreie Dispersionen von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, die durch Kolloidpartikel stabilisiert werden. Diese Systeme sind ökologisch besonders interessant, weil hiermit Reaktionen tensid- und lösungsmittelfrei durchgeführt werden können. Die kolloidstabilisierten Emulsionen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften deutlich von tensidstabilisierten Emulsionen, Mikroemulsionen und micellaren Systemen. Trotz dieser spezifischen Vorteile sind die Anwendungsmöglichkeiten von Pickering-Emulsionen noch wenig erforscht. In diesem Kurzaufsatz werden neue amphiphile Hybridmaterialien und Komposite für Grenzflächenkatalysatoren in Pickering-Emulsionen beschrieben. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf dem Einsatz in industrierelevanten Zweiphasenreaktionen zur Synthese von Feinchemikalien, Biokraftstoffveredelung und Dekontamination.

1. Einleitung

Die grüne Chemie hat sich in den letzten zwanzig Jahren als eigener Forschungszweig innerhalb der Synthesechemie etabliert. Ihr Ziel ist es, chemische Prozesse intelligent (neu) zu konzipieren, um sie insgesamt umweltfreundlicher zu machen. Grüner wird ein Verfahren, wenn 1) Nebenprodukt- und Abfallmengen minimiert, 2) umweltfreundliche Reaktanten und Lösungsmittel (möglichst gar kein Lösungsmittel) eingesetzt und 3) selektive Katalysatoren verwendet werden. Alle drei Prinzipien lassen sich meist nicht gleichzeitig bei einem Verfahren verwirklichen. Dies gilt vor allem für Reaktionen mit Reagentien aus Biomassekomponenten, die oft schlecht mischbar und deshalb wenig reaktiv sind.^[1] Doch

gerade deshalb eignet sich dieser Bereich ideal für bedeutende Innovationen. Reaktionen mit Reagentien aus Biomasse könnten hochwertige Feinchemikalien und Biokraftstoffe liefern, für deren Synthese es derzeit nur ineffiziente Verfahren gibt oder noch gar keine technische Lösung existiert (Abbildung 1).

Organische Lösungsmittel dienen in der chemischen Synthese normalerweise dazu, die Löslichkeit/Mischbarkeit der Reagentien zu steigern, als Wärmepuffer bei exothermen Reaktionen zu fungieren oder die Effizienz und die Konzentration des Katalysators zu konditionieren. Bestimmte Lösungsmittel helfen außerdem bei der Abtrennung der Reaktionsprodukte und der Rückgewinnung des Katalysators.^[2] Allerdings erhöht jedes Lösungsmittel künstlich die Komplexität des Reaktionssystems und macht weitere Extraktions-/Reinigungsschritte für die Rückgewinnung und Wiederverwendung des Katalysators notwendig. Weltweit wurden im Jahr 2011 ungefähr 6.4 Mt Lösungsmittel auf Alkoholbasis verwendet.^[3] Schließt man Wasser mit ein, tragen Lösungsmittel zu 80 % der eingesetzten Masse und 50 % der Energie bei chemischen Umsetzungen bei. Darüber hinaus rechnet man mit einem weiteren kontinuierlichen Wachstum des Lösungsmittelverbrauchs bis 2019 von jährlich 2.5 %.^[3] Ohne Zweifel besteht damit ein dringender Bedarf an lösungsmittelfreien Systemen. Dass derzeit in vielen Indu-

[*] Dr. M. Pera-Titus, Dr. J.-M. Clacens, Dr. F. De Campo
Eco-Efficient Products and Processes Laboratory (E2P2L)
UMI 3464 CNRS-Solvay
3966 Jin Du Road, Xin Zhuang Industrial Zone (China)
E-Mail: marc.pera-titus-ext@solva.com
Homepage: <http://www.e2p2l.com>
Dr. L. Leclercq, Prof. Dr. V. Nardello-Rataj
EA 4478 Chimie Moléculaire et Formulation
Université Lille: Sciences et Technologies
59655 Villeneuve d'Ascq cedex (Frankreich)
E-Mail: veronique.rataj@univ-lille1.fr

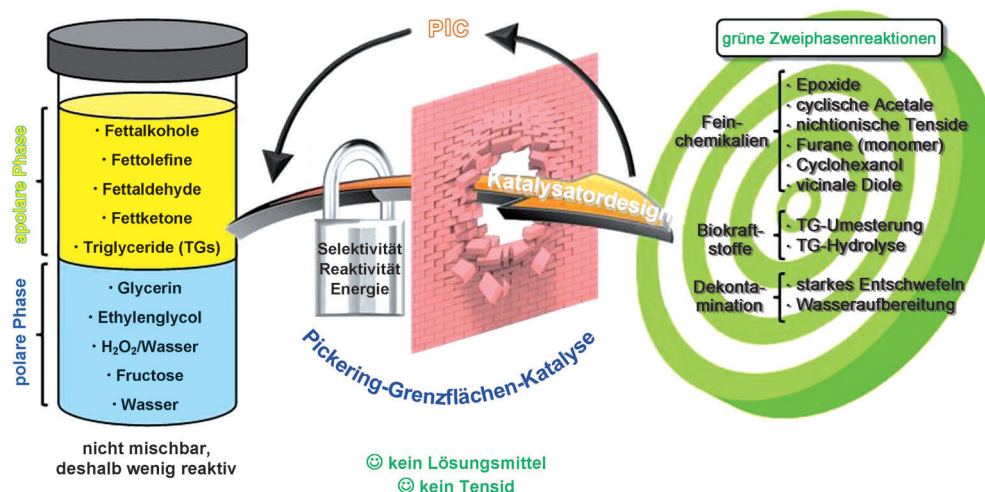


Abbildung 1. Veredelungsprodukte und Biokraftstoffe, die idealerweise durch Reaktion von nicht mischbaren Reagentien aus Biomasse erzeugt werden können.

strie Prozessen grüne Lösungsmittel (z.B. Wasser, Glycerin und seine Derivate, Ethyllactat, 2-methylsubstituiertes THF,

D-Limonen) implementiert werden, kann unter diesem Aspekt nur ein Zwischenschritt auf dem Weg zu endgültig lösungsmittelfreien Systemen sein.^[4]

Lösungsmittelfreie Reaktionen zu entwickeln ist jedoch eine große Herausforderung. In der Regel werden Reaktionen, bei denen die Reaktionspartner Flüssigkeiten sind (L/L), in Rührkesselreaktoren mechanisch im Batch-, Semibatch- oder Durchflussverfahren durchgeführt. Dies gilt für homogen wie heterogen katalysierte Reaktionen.^[5] In Rührkesselreaktoren ist das Mischen jedoch nicht vollkommen homogen, und selbst intensives Rühren kann nicht verhindern, dass die Masseverteilung und der Wärmetransfer nicht ideal sind, weil die Grenzflächen nicht genügend in Kontakt kommen. Um den Kontakt zweier Flüssigkeiten in L/L-Systemen



Marc Pera-Titus erhielt sowohl in Chemical Engineering (2001) als auch in physikalischer Chemie einen MSc (2002) und promovierte 2006 an der Universität de Barcelona. 2007 ging er mit einem Marie-Curie-EIF-Stipendium zum IRCELYON/CNRS und wurde dort 2008 CNRS-Mitglied. Er hat rund 80 Veröffentlichungen geschrieben und 7 Patente erteilt bekommen. Seine Forschungsgebiete umfassen Membranen, Adsorption und Katalyse. Seit 2011 leitet Pera-Titus ein Projekt am E2P2L in Shanghai.



Loïc Leclercq graduierte 2003 an der Université d'Artois in Chemie und promovierte 2007 an der Université Lille 1 in organischer und makromolekularer Chemie. Danach ging er als Postdoc zu Andrea R. Schmitzer (Université de Montréal). Seit 2008 ist er Assistant Professor an der Université Lille 1. Leclercq ist Autor von mehr als 40 Veröffentlichungen in den Bereichen Katalyse, physikalische Chemie und supramolekulare Chemie.



Jean-Marc Clacens promovierte 1999 an der Université de Poitiers. Für ein Postdoktorat ging er zum IRCELYON/CNRS und wurde dort im Jahr 2000 fester Mitarbeiter. 2005 bis 2011 arbeitete Clacens in Poitiers als Mitglied des Laboratoire de catalyse en chimie organique (LACCO) im Bereich der grünen Chemie. Clacens ist Autor von mehr als 58 Veröffentlichungen und wird als Erfinder von 11 Patenten geführt. Seit 2011 bekleidet er das Amt des stellvertretenden Direktors von E2P2L in Shanghai.



Floryan De Campo leitet das E2P2L, einen internationalen Laborverbund für ökologische Innovation und nachhaltige Chemie. De Campo ist seit mehr als 12 Jahren Mitarbeiter bei Solvay im Bereich organische Chemie, Organometallchemie und Katalyse. Er wird für mehr als 30 Patente als Erfinder geführt, bekleidete Positionen in Großbritannien, den USA und China und war an der Entwicklung von mehreren Industrieverfahren beteiligt.



Véronique Nardello-Rataj graduierte an der École supérieure de chimie organique et minérale (ESCOM) und promovierte 1996 an der Université Lille 1. Nach einem Postdoktorat bei DSM in Geleen (Niederlande) wurde sie im Jahr 2000 an der Université Lille 1 Assistant Professor und im Jahr 2007 ordentlicher Professor. Ihre Forschungsthemen sind die Oxidationskatalyse und die physikalische Chemie von Tensiden, Formulierungen und Mikroemulsionen. Am Laboratoire Chimie Moléculaire et Formulation ist sie stellvertretende Direktorin.

zu verbessern und den Katalysator zwischen den Phasen besser zu verteilen, sind häufig Tenside notwendig. Diese wirken sich jedoch negativ auf die Umwelt aus und vergrößern den ökologischen Fußabdruck des Verfahrens. Eine Alternative sind die Mikrofluidikreaktoren. Sie ermöglichen mit geringem Energieaufwand einen besseren Kontakt zwischen nicht mischbaren Phasen, aber die Industrie ist immer noch wenig bereit, solche Systeme zu implementieren, vor allem wenn Feststoffe (z.B. Heterogenkatalysatoren) verwendet werden.^[6]

Angesichts der genannten Nachteile der derzeitigen Systeme ist es unabdingbar, den Kontakt mit dem Katalysator an der L/L-Grenzfläche zu verbessern. Dieser Kurzaufsatz bewertet kritisch die neuartige und vielseitige Grenzflächenkatalyse in Pickering-Emulsionen (oder einfach Pickering-Grenzflächen-Katalyse, PIC). Die PIC wird schon jetzt als besonders vielversprechend auf dem Weg zu grünen, lösungsmittelfreien Zweiphasenreaktionen gesehen. Zunächst geben wir eine allgemeine Beschreibung von Zweiphasensystemen und stellen eine systematische Klassifizierung der aktuellen Konzepte zur (unterschiedlich erfolgreichen) Lösungsmittelvermeidung und Reaktivitätssteigerung bei nicht mischbaren Reagentien vor. Es folgen zwei kurze Abschnitte zur Grenzflächenkatalyse mit Tensiden (SIC) und zur Pickering-gestützten Katalyse (PAC). Diese Systeme illustrieren den Übergang von der Stabilisierung von Emulsionen mit einer Katalysator-Tensid-Kombination (SIC) zur Kombination von durch amphiphile Nanopartikel stabilisierten Pickering-Emulsionen mit einem Homogenkatalysator (PAC). Letztlich münden die Entwicklungen in Systeme, bei denen amphiphile Nanopartikel von intrinsischer katalytischer Aktivität in Pickering-Emulsionen eingeschlossen sind (PIC).

2. Zweiphasensysteme: grundlegende Konzepte

Bevor wir ganz in die PIC-Systeme eintauchen, richten wir unsere Aufmerksamkeit auf die neuesten Konzepte für Zweiphasensysteme und Katalyse, die während der letzten Jahre aufgekommen sind. Dabei werden zumeist Wasser-in-Öl- (w/o) oder Öl-in-Wasser(o/w)-Systeme eingesetzt, um eine organische Synthese in Wasser zu ermöglichen. Solche Systeme in Richtung lösungsmittelfreier Systeme weiterzuentwickeln kann außerordentlich kompliziert sein. Ziel dieses Abschnitts ist es, die verschiedenen Konzepte und übliche Grenzen aufzuschlüsseln und die Möglichkeiten und Einschränkungen für Reaktionen von nicht mischbaren Reagentien aufzuzeigen. Außerdem wird ein Klassifizierungsansatz nach der Art der Dispersion (Zweiphasensysteme, Micellen, Mikroemulsionen und Emulsionen), nach dem Tensid oder dem Phasentransferagens und nach der Position des Katalysators im L/L-System vorgeschlagen (Tabelle 1 und Abbildung 2). Diese Einteilung ist bei weitem nicht vollständig, und immer wieder gibt es Hybridsysteme mit gemeinsamen Eigenschaften. Hinzuweisen ist darauf, dass auch Systeme mit undefinierten oder nicht eindeutigen Katalysatormechanismen gängig sind, insbesondere bei Katalysator-Tensid-Kombinationen. In solchen Fällen ist es manchmal kaum möglich, die Phasenpartitionierung des Katalysators

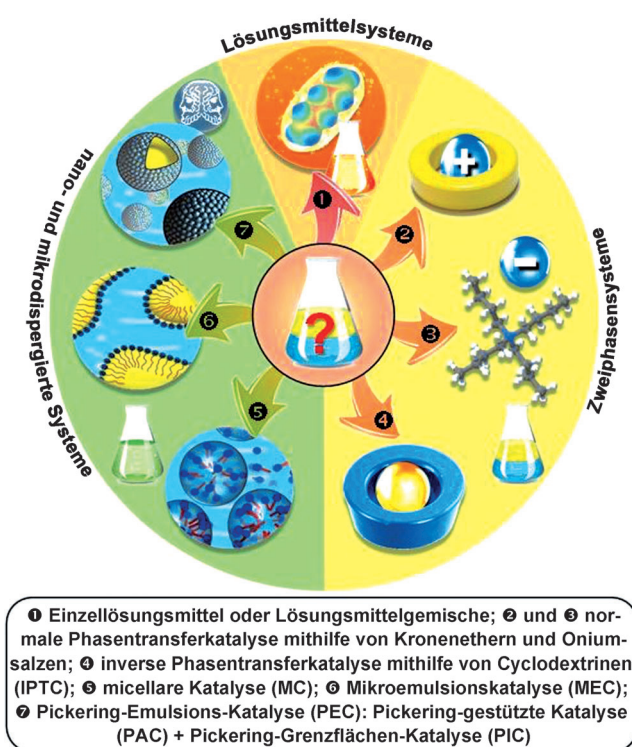


Abbildung 2. Hauptkonzepte für die Verbesserung der Katalyse in Zweiphasensystemen.

und die tatsächliche Funktion der L/L-Grenzfläche bei der Katalyse vorherzusagen. Letzteres Problem verweist auf die fortwährende Dichotomie von Katalyse an Grenzflächen versus Katalyse in einer Phase.

2.1. Phasentransferkatalyse (PTC)

Phasenvermittler bei der normalen Phasentransferkatalyse (NPTC)^[7] sind zumeist quartäre Ammonium- und Phosphoniumsalze oder Kronenether, die in der wässrigen und der organischen Phase gleichermaßen löslich sind und (häufig mit Unterstützung eines zusätzlichen Homogenkatalysators) die Reaktion beschleunigen, indem sie den Transport der Reaktanten von der wässrigen in die organische Phase begünstigen, allerdings ohne Bildung einer Emulsion. Ein ähnlicher Ansatz ist die inverse Phasentransferkatalyse (IPTC) mit Cyclodextrinen (CDs) und Calixarenen. Diese solubilisieren organische Substanzen in wässriger Lösung durch die Bildung von Einschlusskomplexen.^[8] Calixarene, die saure Gruppen enthalten, können den Phasentransfer mit einer Grenzflächenkatalyse kombinieren.^[9] Auf einem ähnlichen Mechanismus beruht die Katalyse an der Phasengrenze (PBC) mithilfe von festen amphiphilen Nanopartikeln (in der Regel Zeolithen) im Grenzbereich von wässriger und organischer Phase. Diese Systeme bilden aber keine Pickering-Emulsionen.^[10] NPTC und IPTC sind ausgereifte Technologien, aber vorrangig für reine w/o-Systeme. Außerdem lassen sich bei ihnen die Katalysatoren nur schlecht zurückgewinnen. Das PTC-Konzept lässt sich auf den Einsatz von Trä-

Tabelle 1: Die in der Literatur für die Katalyse in Zweiphasensystemen angegebenen Konzepte.

System		Konzept	Tensid oder Phasentransferagens	Position des Katalysators
zweiphasig (entmisches System)	Phasentransferkatalyse (PTC)	normale Phasentransferkatalyse (NPTC)	Oniumsalze, Kronenether (beide Phasen)	eine oder beide Phasen
		inverse Phasentransferkatalyse (IPTC)	Cyclodextrine, Calixarene (beide Phasen)	eine oder beide Phasen
		Katalyse an der Phasengrenze (PBC)	amphiphile Zeolithe	L/L-Grenzfläche
nanodispersiert (5–100 nm)	micellare Katalyse (MC)	micellare inverse Phasentransferkatalyse (MIPTC)	kationische Tenside	L/L-Grenzfläche
		Micellen-gestützte Katalyse (MAC)	Tenside (normale oder inverse Micellen)	eine oder beide Phasen
		micellare Grenzflächenkatalyse (MIC)	Tenside (normale oder inverse Micellen)	L/L-Grenzfläche
	Mikroemulsionskatalyse (MEC)	Mikroemulsionskatalyse mit inversem Phasentransfer (MEIPTC)	Katalysator-Tensid-Kombination kationische Tenside, Kronenether	L/L-Grenzfläche
		Mikroemulsions-gestützte Katalyse (MEAC)	Tenside	eine oder beide Phasen
		Mikroemulsionskatalyse an der Grenzfläche (MEIC)	Tenside	L/L-Grenzfläche
mikrodispersiert (0.5–200 µm)	Emulsionskatalyse (EC)	Tensidemulsionskatalyse (SEC)	Tenside oder Polymere	eine oder beide Phasen
		Tensidgrenzflächenkatalyse (SIC)	Tenside	L/L-Grenzfläche
		Pickering-Emulsions-Katalyse (PEC)	Katalysator-Tensid-Kombination amphiphile Nanopartikel	L/L-Grenzfläche
		Pickering-Grenzflächen-Katalyse (PIC)	katalytische amphiphile Nanopartikel katalytische Nanohybride	eine oder beide Phasen

gerkatalysatoren erweitern.^[11] In einigen Fällen ist auch die direkte Verwendung von Phasentransferkatalysatoren als ionische Flüssigkeiten möglich.^[12]

2.2. Micellare Katalyse (MC)

Bei der micellaren Katalyse sind zwei nicht mischbare Phasen in Form von amphiphilen supramolekularen Assoziaten, den Micellen (Objektgröße 5–10 nm), dispersiert. Für diesen Vorgang sind Tenside erforderlich. Im Innern der Micelle werden lipophile Reagentien bevorzugt solubilisiert, was ihre Konzentration dort gegenüber der im umgebenden Wasser erhöht und hydrophobe synergistische Effekte mit dem Tensid, z.B. die Stabilisierung von Übergangskomplexen, zur Folge haben kann. Je nach der genauen Position des Katalysators definiert man drei MC-Systeme: a) micellare inverse Phasentransferkatalyse (MIPTC), bei der das lipophile Substrat in die wässrige Phase gebracht wird und die Reaktion auf der Micellenoberfläche in der Wasserphase abläuft;^[2,13] b) Micellen-gestützte Katalyse (MAC), bei der sich ein Homogenkatalysator hauptsächlich in einer der beiden Phasen (meist auf die Micelle beschränkt) befindet;^[14] und c) micellare Grenzflächenkatalyse (MIC), bei der sich der Katalysator entweder zusammen mit dem Tensid an der w/o-Grenzfläche befindet oder es sich um eine Katalysator-Tensid-Kombination handelt (z.B. Metaldodecylsulfat $M[DS]_n$, Cetyltrimethylammonium(CTA)-Heteropolysäuren, amphiphile Enzyme, Enzym-Tensid-Systeme).^[14,15] Im zwei-

ten und dritten System beschleunigt die höhere Reagenzkonzentration in der Micelle die Reaktion. Begrenzende Faktoren der MC sind allgemein, dass nur wenig Reagens geladen und der Katalysator schlecht zurückgewonnen werden kann.

2.3. Mikroemulsionskatalyse (MEC)

Das Konzept ist ähnlich dem der MC, beinhaltet aber die Bildung von geschwollenen Micellen, was zu Mikroemulsionen (μ ems) mit größeren Aggregaten (10–100 nm) führt. Analog zur MC unterscheidet man für die μ ems drei Konzepte: a) Mikroemulsionskatalyse mit inversem Phasentransfer (MEIPTC), bei der sich ein lipophiles Reagens in den μ em-Öltröpfchen befindet;^[16] b) Mikroemulsions-gestützte Katalyse (MEAC), bei der sich ein Homogenkatalysator hauptsächlich in den wässrigen μ em-Tröpfchen befindet; und c) Mikroemulsionskatalyse an der Grenzfläche (MEIC), bei der Tenside eingesetzt werden, die mindestens eine katalytische Funktion enthalten, also Katalysator-Tensid-Kombinationen.

Ein typisches MEIC-System bildet die Dodecylbenzolsulfonsäure (DBSA). Sie ist zugleich Tensid und Brønsted-Säure und katalysiert in Wasser/ μ em-Systemen Veresterungen und Veretherungen.^[17] Gegenüber konventionellen Säuren bieten DBSA- μ ems ein überlegenes Reaktionsmedium: Selbst bei niedrigen Temperaturen werden höhere Aktivitäten und eine einstellbare Regioselektivität erreicht.

Zudem lässt sich das gebildete Wasser leicht aus der Reaktionszone entfernen und somit das Gleichgewicht in Richtung Produkt verschieben. Trotz dieser Vorteile ist die MEC hinsichtlich der Möglichkeit, die Produkte zu isolieren und den Katalysator zurückzugewinnen, genauso schlecht wie die MC, und sie kann – außer bei Mehrphasen- μ ems – nur mit relativ großen Mengen an Tensiden in w/o- und o/w-Systemen eingesetzt werden.^[18]

2.4. Emulsionskatalyse (EC)

Wie die MC und die MEC beruht auch die Emulsionskatalyse (EC) auf der Bildung von Emulsionen, hier mit Tröpfchengrößen im Bereich 0.5–200 μ m. Stabilisiert werden die w/o- und o/w-Emulsionen zumeist durch Tenside, die mit einem Homogenkatalysator kombiniert sind, der sich in der Regel innerhalb der Emulsionströpfchen befindet (Tensidgestützte Katalyse, SAC). In manchen Fällen jedoch unterstützen Katalysator-Tensid-Kombinationen auch die Grenzflächenkatalyse (Tensidgrenzflächenkatalyse, SIC).^[19] Kobayashi et al. gehörten zu den ersten, die mithilfe von Brønsted- und Lewis-sauren Katalysator-Tensid-Kombinationen (DBSA und Sc/Cu-Dodecylsulfate und -Dodecansulfonate) säurekatalysierte Reaktionen in Gegenwart von Wasser durchgeführt haben.^[20] Auch organokatalytische Tenside, meist mit Prolin- und Imidazolresten, erwiesen sich insbesondere für die Aldolkondensation in Emulsion als hoch aktiv.^[21] Maßgeblicher Faktor bei diesen Reaktionen ist, dass es sich um Reaktionen an Grenzflächen handelt. Bilden Wassermoleküle und Reaktanten an der o/w-Grenzfläche Wasserstoffbrücken, bewirken diese auch schon in geringer Zahl einen „On-Water“-Effekt.^[22] Das Zusammenspiel von In-Water- und On-Water-Reaktionen kann man in der chemischen Synthese für Domino/Kaskadenreaktionen nutzen. In diesem Fall ist Wasser Reaktionsmedium, separiert die Produkte und dient als Katalysator.^[23]

Außer Tensiden können auch amphiphile Nanopartikel Emulsionen stabilisieren (Pickering-Emulsionen). Man erhält somit eine Plattform, um effiziente Katalysatorsysteme maßzuschneidern.^[24] Mit Kolloidpartikeln als Stabilisatoren lassen sich w/o- und o/w-Emulsionen herstellen (es gibt sogar einige Beispiele für μ ems^[25]), deren Eigenschaften sich von denen Tensid-stabilsierter Emulsionen und μ ems deutlich unterscheiden. Tatsächlich ist es nicht schwierig, mit der Methode der kontrollierten Tröpfchenverschmelzung (limited coalescence) monodisperse Emulsionen mit definierter Tröpfchengröße im Mikro- bis Millimeterbereich herzustellen. Am einfachsten ist die Kombination eines Homogenkatalysators mit einem Pickering-Emulgator, der sich entweder in der dispergierten oder der kontinuierlichen Phase befindet. Wir bezeichnen dieses Konzept als Pickering-gestützte Katalyse (PAC).

Als ultimative Weiterentwicklung von MIC-, MEIC- und PAC-Systemen versucht man nun mit der PIC stabile Pickering-Emulsionen von nicht mischbaren Reagentien herzustellen, indem amphiphile Partikel mit katalytischen Gruppen und einer guten Rezyklierbarkeit an der w/o-Grenzfläche adsorbiert werden. Dieses Konzept gilt als Wegbereiter für

das Design von Kaskadenreaktionen, die dank phasenselektiver Katalyse die Synthese komplexer Moleküle ohne Lösungsmittel oder speziellen Schutz von empfindlichen funktionellen Gruppen ermöglichen.^[26]

3. Katalysator-Tensid-Kombinationen in MIC-, MEIC- und SIC-Systemen

In diesem Abschnitt werden katalytisch wirkende Tenside beschrieben, die bei Zweiphasenreaktionen als Emulgatoren und als Grenzflächenkatalysatoren fungieren. Das Auftreten einer Grenzfläche (etwa 1000-mal größer als bei einem klassischen Zweiphasensystem) als Folge der Bildung stabiler Mikrotröpfchen bewirkt einen verstärkten Massetransfer von Reagentien zwischen zwei unterschiedlichen Phasen und damit auch eine höhere Reaktivität. Je nach Katalysatortyp können solche Katalysatorsysteme grob in vier Gruppen eingeteilt werden. Nur die wichtigsten und illustrativsten dieser generell bedeutenden Systeme sollen im Folgenden beschrieben werden.

3.1. Amphiphile Säure/Base-Katalysatoren

Im Jahr 2007 veröffentlichten Gang et al. die erste erfolgreiche lösungsmittelfreie Veresterung mit Brønsted- und Lewis-sauren Katalysator-Tensid-Kombinationen (DBSA und $[\text{Cu}(\text{DBS})_2]$; DBS = Dodecylbenzolsulfonat).^[27] Die gebildeten reversiblen Micellen eigneten sich sehr gut für die Extraktion des entstandenen Wassers, während gleichzeitig an ihnen die Reaktion nahe Raumtemperatur katalysiert wurde (MIC-System). In einer neueren Arbeit beschrieben Ghesti et al. Katalysatoren aus DS-Salzen von Cer und anderen seltenen Erden, die unter Micellenbildung (MIC-Systeme) die Umesterung von Sojaöl mit Methanol und Ethanol katalysierten.^[28] Mit $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$ wurden Konversionswerte für das Sojaöl von über 95 % bei 100 °C erreicht. Aus Gründen stärkerer Deaktivierung des Katalysators sank jedoch die katalytische Aktivität in der Reihenfolge $\text{Ce} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{La}$.

Neben MIC-Systemen wurden auch einige SIC-Systeme vorgestellt. Jérôme et al. schilderten 2011 die direkte Veretherung von Glycerin mit langkettigen Alkoholen ($> \text{C}_6$) unter Zweiphasenbedingungen^[29] mit DBSA als Emulgator für das Reaktionsmedium (Abbildung 3). Die Ausbeute an Mono-

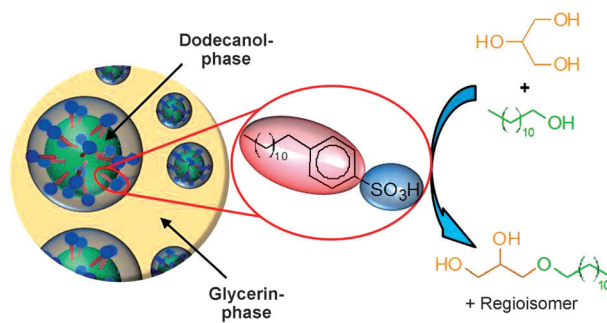


Abbildung 3. Prinzip der Grenzflächenkatalyse zur Veretherung in reversen Mikroemulsionen mit dem Tensid DBSA.

dodecylglycerinether betrug 30 %. He et al. beschrieben 2012 die Herstellung des Cholesterinsenkens Phytostanylaurat, eines Nahrungsergänzungsmittels, durch Veresterung von Phytosterolen mit Laurinsäure in Gegenwart von DS und HCl. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen erhielten die Autoren Ausbeuten bis 92 %. Später erweiterten sie die Reaktion auf Kupfer- und Cerdodecylsulfat (d.h. auf $[\text{Cu}(\text{DS})_2]$ bzw. $[\text{Ce}(\text{DS})_3]$), die sie als Lewis-saure Katalysator-Tensid-Kombinationen einsetzten. Sämtliche Aktivitäten waren vielversprechend.^[31]

Hou et al. beschrieben 2012 eine ähnliche Katalysator-Tensid-Kombination, allerdings auf Basis einer bei Raumtemperatur bestehenden ionischen Flüssigkeit aus einem anionischen Polyoxometallat (POM) und einem mit einem Triblock-Copolymer (P123) funktionalisierten Imidazoliumkation.^[32] Dieser hybride saure Katalysator erwies sich als hoch effizient für die wasserfreie Veresterung von Laurylalkohol mit Essigsäure und erreichte Umsatzwerte von 90 % bei 60 °C und 5 Stunden Reaktionszeit. Als Grund für die hohe katalytische Aktivität wurde die Emulsionsbildung mit während der Reaktion steigender Tröpfchengröße genannt. Letztlich wurde die Emulsion thermodynamisch instabil, was am Ende der Reaktion zur Selbstausfällung des Katalysators führte.

Katalysatoren aus temperaturempfindlichen amphiphilen Brønsted-sauren Imidazoliumsalzen mit Alkansulfonsäure- und Ethylenoxid(EO)-Gruppen (Abbildung 4) wurden erst

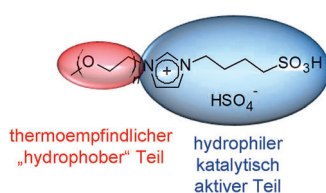


Abbildung 4. Thermoempfindliche amphiphile Brønsted-saure Imidazoliumsalze für die Synthese von Biodiesel.

kürzlich für die Herstellung von Biodiesel entwickelt. Diese Substanzen katalysierten die wasserfreie Veresterung von Ölsäure mit Methanol.^[33] Ihre katalytische Aktivität kam nahe an die von Schwefelsäure heran und ließ sich durch die Zahl der EO-Gruppen einstellen, die über das Hydrophil/lipophil-Gleichgewicht die Kapazität des Systems zur Bildung stabiler Säure/Alkohol-Emulsionen (SIC-System) beeinflussen. Viele EO-Einheiten machten das Salz hydrophiler und die Emulsion weniger stabil. Wenige EO-Einheiten erhöhten dagegen, insbesondere bei höheren Temperaturen, die Lipophilie des Katalysators. Rechnet man noch die hydrophile Alkansulfonsäuregruppe mit ein, war die optimale katalytische Leistung bei EO = 350 erreicht. Anders als bei der homogenen Katalyse musste hier der Biodiesel lediglich abdekantiert werden. Zudem konnte der Katalysator bis zu fünfmal wiederverwendet werden.

Neben den Brønsted- und Lewis-sauren Katalysatoren gibt es auch eine basische Katalysator-Tensid-Kombination; sie wurde vor wenigen Jahren von Nawaratna et al. für die Umesterung von Triglyceriden mit Alkoholen beschrieben.^[34] Dieser Katalysator bestand aus Aggregaten von amphiphilen Titanalkoxid-Oligomeren. Mit sowohl Alkylgruppen als auch

basischen Zentren waren diese amphiphilen Substanzen in der Lage, stabile Triglycerid/Alkohol-Emulsionen zu bilden. Ihre katalytische Aktivität hing stark von der Länge der Alkylkette ab. Je mehr Kohlenstoffatome der Alkylschwanz enthielt, desto schwächer wurde, wegen der abnehmenden Basenstärke, die Aktivität, auch wenn die Emulsionsbildung besser war. Nach 3 Stunden Reaktionszeit betrug für Titanmethoxid die Maximalausbeute am Ester etwa 64 %.

2. Amphiphile Oxidationskatalysatoren

Zu den klassischen anionischen Homogenkatalysatoren für Oxidationen zählen Molybdat und Wolframat. In Gegenwart von H_2O_2 können sie je nach pH-Wert Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) oder Peroxometallate bilden. Hydrophobe Substrate werden mit Na_2MoO_4 oder Na_2WO_4 und H_2O_2 jedoch nur unter Zweiphasenbedingungen oxidiert, und der Umsatz ist entsprechend gering. Tatsächlich bildet sich in wässriger Phase sofort und mit 100 % Ausbeute $^1\text{O}_2$ aus dem effizienten System $\text{H}_2\text{O}_2/\text{MoO}_4^{2-}$, allerdings wird es durch Wassermoleküle deaktiviert, bevor es das Substrat in der organischen Phase erreichen kann (Lebensdauer von $^1\text{O}_2$ in $\text{H}_2\text{O} \approx 3 \mu\text{s}$). Bei Na_2WO_4 , das im sauren Medium ein besserer Epoxidierungskatalysator ist, hängt der Umsatz von der Löslichkeit der Peroxospezies in der organischen Phase ab. Zur Verstärkung des Massentransfers durch Vergrößerung der w/o-Grenzfläche können kationische Tenside als Gegenionen eingesetzt werden. Maßgeschneiderte, gut abgestimmte katalytische Tenside (d.h. mit einem Packungsparameter nahe 1) können mit Wasser und einem geeigneten Lösungsmittel bei Raumtemperatur μem s bilden (MEIC-System), die aus drei flüssigen Phasen bestehen.^[18] Ein Beispiel sind die ausbalancierten katalytischen Tenside von Aubry et al. mit zwei langen Alkylketten am amphiphilen quartären Ammoniumion (z. B. Dimethyldioctyl) und Molybdat als Gegenion. Diese Substanzen katalysieren die Peroxidierung von organischen Substraten in Gegenwart von Toluol oder Propylacetat in einem μem -Dreiphasensystem.^[18a] Selbst mit wenig reaktiven Substraten sind die Reaktionsgeschwindigkeiten konkurrenzfähig, und die Produkte lassen sich leicht abtrennen.

Ähnlich aufgebaut ist das MEIC-Dreiphasensystem aus Dodecyltrimethylammoniumwolframat/Wasser/organischem Lösungsmittel und saurem Dimethyldioctylammonium- (DiC_8) -Salz (Dihydrogenphosphat und Hydrogensulfat). Es wurde für die Epoxidierung und zur Sulfidoxidation unter milden Bedingungen verwendet. So beschrieben Nardello-Rataj et al. hohe katalytische Aktivitäten und Selektivitäten für die Epoxidierung von Alkenen mit H_2O_2 und $[\text{DiC}_{10}]_2\text{WO}_4$, $[\text{DiC}_8]\text{H}_2\text{PO}_4$ und $[\text{DiC}_8]\text{HSO}_4$ in einem μem -Dreiphasensystem mit Toluol und Wasser bei 50 °C.^[18b] Die besondere katalytische Aktivität begründeten die Autoren nicht nur mit dem nanostrukturierten Reaktionsmedium, das die Kompartimentierung und den Grenzflächentransfer von Reaktanten und Produkten fördert – und somit die Diolbildung unterdrückt –, sondern auch mit dem hauptsächlich auf $[\text{DiC}_8]\text{HSO}_4$ zurückzuführenden sauren Medium (pH 2–3). Zusammen mit $[\text{DiC}_8]\text{H}_2\text{PO}_4$ können somit in Gegenwart von H_2O_2 (Venturello-Komplex $[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$) mehrere

Oxidiperoxokomplexe gebildet werden. Der Venturello-Komplex kann auch entstehen, wenn Wolfram-POMs durch H_2O_2 abgebaut werden.^[35]

Als anionische Custer sind POMs normalerweise in wässriger Phase löslich, haben aber zu organischen Reagenzien nur eine geringe Affinität. Um die Hydrophilie der POM-Anionen zu vermindern und die w/o-Grenzfläche zu vergrößern, wurden intrinsisch amphiphile POMs hergestellt, die stabile Emulsionen bilden. Zwei Hauptstrategien wurden getestet, um die Hydrophobie der POMs zu erhöhen. Die erste beruht auf einer nichtkovalenten Verknüpfung von kationischen Tensiden mit POM-Anionen. Diese selbstorganisierten Katalysatoren verteilen sich uniform an der Grenzfläche der Emulsionströpfchen und verhalten sich wie ein Homogenkatalysator (SIC-System). 2004 beschrieben Li et al. die auf diesem Weg erreichte Epoxidierung von Cyclohexen mit $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ als Katalysator und H_2O_2 in einem Zweiphasenmedium ($\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$).^[36] Die Katalyse beginnt mit dem Abbau des Katalysators in kleinere Spezies (z. B. $[(\text{PO}_4)\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$, $[(\text{PO}_4)\{\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\}]^{3-}$ und $[(\text{PO}_3(\text{OH}))\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$), die in CHCl_3 löslich sind. Danach reagiert der aktive Sauerstoff der $[\text{W}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4]$ -Einheit mit dem Olefin zum Epoxid. Je nachdem, wo sich der Katalysator relativ zur w/o-Grenzfläche befindet, entspricht dies einem SIC- oder SAC-System. Am Ende der Reaktion (d. h. nach vollständigem H_2O_2 -Verbrauch) wurde die ursprüngliche POM-Verbindung regeneriert und fiel aus der Reaktionslösung aus. Die Gruppe untersuchte auch andere $\text{Q}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ -Systeme (Q = quartäres Ammoniumion) auf ihre Emulgatoreigenschaften hin. Je nach der Struktur von Q bildeten sich durch Aggregation an den Grenzflächen stabile Emulsionen.^[37] $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ erwies sich mit H_2O_2 als Oxidationsmittel bei der Oxidation von schwefelhaltigen Verbindungen in Diesel zu Sulfonen sowie von Alkoholen zu Ketonen als bemerkenswert selektiv und aktiv. Zurückgeführt wurde diese Aktivität auf die Bildung einer stabilen Emulsion während der Reaktion. Nach Dismulgierung durch Zentrifugieren konnte der Katalysator abgetrennt und wiederverwendet werden. Zusätzlich zu den oben genannten Studien stellten auch Zhu et al. einen möglichen Katalysemechanismus für die Zweiphasenoxidation in Emulsion auf, den sie anhand einer vollständigen Reihe von Raman-Spektren von Wolfram- und Molybdänperoxospezies entwickelten.^[38] Demnach wandelt sich die dimere $\text{Q}_2[\text{M}_2\text{O}_5(\text{O}_2)_4]$ -Spezies in monomeres $\text{Q}[\text{M}(\text{O}_2)]$ (M = W oder Mo) und H^+ um, wenn H_2O_2 im Überschuss vorhanden ist. Die $\text{Q}[\text{M}(\text{O}_2)]$ -Moleküle sollten dann in die organische Phase wandern und den aktiven Sauerstoff zum Substrat Cyclohexen transportieren, das zu Adipinsäure oxidiert wird. Danach könnte das reduzierte $\text{Q}[\text{M}(\text{O})]$ in die wässrige Phase zurückkehren und dort zum Abschließen des Katalysezyklus mit H_2O_2 zu $\text{Q}[\text{M}(\text{O}_2)]$ oxidiert werden. Durch die einfache Aggregatbildung zwischen kationischem Tensid und anionischem Katalysator verfügt man also über ein manipulierbares und vielseitiges System, das bereits außergewöhnliche Entwicklungen bei Oxidationen/Epoxidierungen ermöglicht hat, unter anderem, weil sich die Produkte leicht abtrennen und der Katalysator leicht zurückgewinnen lässt.^[38,39]

Die zweite Strategie beruht auf der Synthese von amphiphilen hybriden organisch-anorganischen Tensiden mit POM als polarer Kopfgruppe. So knüpften Liu et al. anionisches POM-Hexavanadat an lange Alkylketten. Die entstandenen POM-organischen Verbindungen wirken als Emulgatoren und stabilisieren w/o-Emulsionen (SIC-System).^[40] Mit diesen Systemen führten die Autoren Entschwefelungen durch (Abbildung 5). Dass der Umsatz bei der

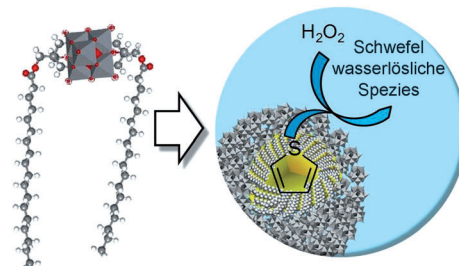


Abbildung 5. Molekülstruktur von hybriden Hexavanadat-Tensid-Katalysatoren für die Entschwefelung.

Thiophen-Oxidation erheblich größer war, wurde dem besseren Kontakt zwischen Katalysator und Reaktanten an der w/o-Grenzfläche zugeschrieben. Der pH-Wert beeinflusste sowohl die Tröpfchengröße als auch die Art der Emulsion. Ein ähnliches Konzept verfolgten Kobayashi und Nagano bereits 2008. Als amphiphiles organisch-anorganisches Tensid verwendeten sie einen Eisen(III)-Tensid-Komplex, $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{DS})_4]$, um mit *tert*-Butylhydroperoxid als Oxidationsmittel einfache Arylkane zu oxidieren.^[41]

3.3. Amphiphile Organometallkatalysatoren

Die meisten Aldehyde werden durch Hydroformylierung synthetisiert und können durch Hydrierung in Alkohole umgewandelt werden. Für diese Reaktion untersuchten einige Autoren SIC-Systeme aus emulgierten amphiphilen Organometallkomplexen. Im Jahr 2008 beschrieben Li et al. die Hydrierung von Aldehyden mit einem amphiphilen Iridiumkatalysator auf Polymerbasis, der eine Aldehyd/Wasser-Emulsionsbildung ermöglichte (SIC-System, Abbildung 6).^[42] Mit diesem intelligenten System gelang eine raschere Transferhydrierung in Wasser, zum einen wegen der großen Oberfläche der Emulsionströpfchen, zum anderen wegen der

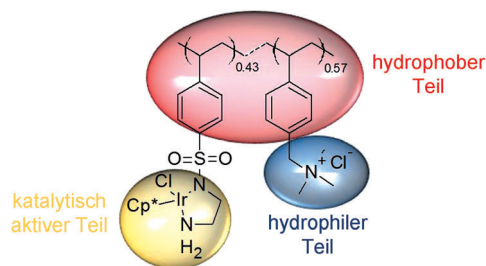


Abbildung 6. Amphiphile Iridiumkatalysatoren auf Polymerbasis für die Transferhydrierung von Aldehyden.

hohen lokalen Reaktantenkonzentration am aktiven Zentrum.

Mit einem besonders interessanten CD-Tensid-System führten Schmitzer et al. eine Grenzflächenkatalyse in Emulsion durch (SIC-System, Abbildung 7).^[43] Sie nutzten für eine

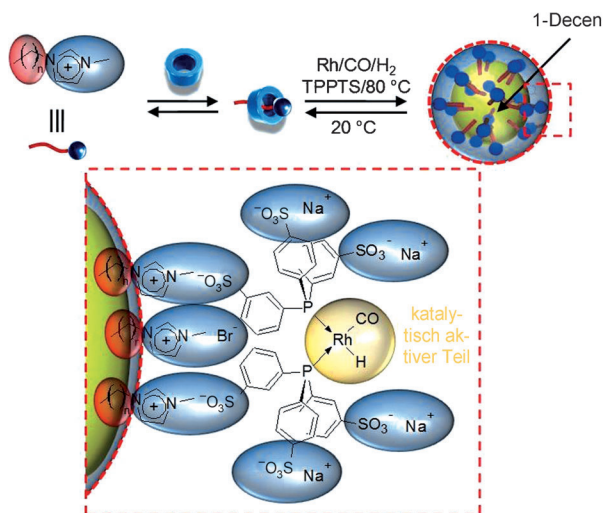


Abbildung 7. Prinzip der Grenzflächenkatalyse in thermoregulierten Emulsionen mit der Kombination CD/kationisches Tensid. Unten: eine mögliche während der Hydroformylierung aktive Rhodiumspezies. TPPTS: Trinatriumsalz der 3,3',3''-Phosphantriyiltris(benzolsulfonsäure).

temperaturabhängige rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von höheren Alkenen in wässrigem Medium kationische Tenside in Kombination mit α -CD als Regulatoren. Als umsatzfördernd erwiesen sich anionische Liganden am Rhodium (z.B. dreifach sulfoniertes Triphenylphosphan), denn ein solcher Rhodiumkomplex wurde von dem an der Oberfläche der Öltröpfchen befindlichen Tensid gebunden. Darüber hinaus bildeten sich bei 20 °C bevorzugt Komplexe aus Tensid-Unimeren und α -CD, die während der Reaktion (80 °C) dissoziierten. Treibende Kraft für die Emulgierung des Reaktionsmediums war also die Selbstorganisation des Tensids. Am Ende der Reaktion adsorbierte α -CD die hydrophoben Teile des Tensids wieder und sorgte so für Dismulgierung und schnelles Absetzen.

Monflier et al. stellten 2012 ebenfalls ein interessantes System vor.^[44] Sie hatten ein wasserlösliches Phosphan mit der Fähigkeit zur Selbstorganisation und Micellenbildung entwickelt (MIC-System). Neutrale und ionische β -CDs verhielten sich in diesem System unterschiedlich. Neutrale β -CDs komplexierten das Phosphan und zerstörten dadurch die Micellen. Bei ionischen β -CDs dagegen blieben die Micellen in einem großen Konzentrationsbereich erhalten. Zerstört wurden sie erst bei einem großen Überschuss an ionischem β -CD. Die Katalysatorleistung in einem solchen micellaren System wurde anhand der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Decen untersucht. Ohne negative Auswirkung auf die Regioselektivität steigerte ein ionisches β -CD die katalytische Aktivität. Auch das Absetzen am Ende der Reaktion wurde erleichtert.

3.4. Enzyme an der L/L-Grenzschicht

Enzyme sind hoch selektive Biokatalysatoren, die sowohl die Geschwindigkeit als auch die Spezifität von lebenswichtigen Stoffwechselreaktionen erhöhen. Bei organischen Reaktionen können enzymatisch katalysiert viel höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten als mit klassischen Katalysatoren erreicht werden. Allerdings sind viele Substrate in Wasser nur schlecht löslich, während Enzyme naturgemäß eine wässrige Umgebung benötigen. Mehrere Autoren haben daher versucht, Enzyme in wässrig-organischen Zweiphasensystemen einzusetzen.^[45]

Beispielsweise wurden Lipasen für die Grenzflächenhydrolyse von Triglyceriden in w/o-Emulsion verwendet. In den meisten Fällen wurden die Lipasen durch Tenside an der w/o-Grenzfläche immobilisiert.^[15d,46] Eine bemerkenswerte Ausnahme ist das System von Drioli et al.^[47] Ohne Tensid zuzugeben, führte einzig eine leichte Scherbeanspruchung zur Membranemulgierung und damit zur Verteilung der Lipasen an der w/o-Grenzfläche. Mit diesem System verlief die Hydrolyse des *S*-Naproxenmethylesters mit sehr hoher Enantioselektivität (100 %) und hohem Umsatz (bis 90 %).

4. Katalyse in durch amphiphile Nanopartikel stabilisierten Pickering-Emulsionen (PAC)

In Abschnitt 3 wurden außerordentlich erfolgreiche, aber nicht ideale Katalysatorsysteme vorgestellt. Durch die Tensidstabilisierung vergrößert sich zwar die gemeinsame Grenzfläche für hydrophile und hydrophobe Reagentien auf der Nano- und Mikroskala. Doch dafür werden synthetische Amphiphile (zumeist aus petrochemischen Quellen) benötigt, und die Isolierung von Produkt und Katalysator ist in der Regel schwierig. MEIC-Systeme sind besser geeignet, denn sie bestehen aus mehrphasigen μ m-Systemen, hauptsächlich vom Windsor-I- (eine μ m-Phase im Gleichgewicht mit einer Ölphase) und Windsor-III-Typ (eine μ m-Phase im Gleichgewicht mit einer wässrigen und einer Ölphase). Einphasige μ ms lassen sich jedoch nicht immer allgemein anwenden und benötigen häufig Additive (z.B. Cyclodextrine, Cotenside), um ihren Anwendungsbereich zu vergrößern. Bei mehrphasigen μ ms wiederum müssen Salze oder speziell abgestimmte Tenside zugegeben werden.

Pickering-Emulsionen kombiniert mit Homogenkatalysatoren (d.h. PAC) bieten hier Vorteile. Solche Emulsionen können durch Nanokristallite, Kolloidosome, Polymersome und Mikrogele in Gegenwart von Wasser und Öl stabilisiert werden. Es entstehen L/S/L-Dreiphasensysteme als Reaktionsmedium. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind kompetitiv und die Phasen durch einfaches Filtrieren, Zentrifugieren oder Erhitzen der Emulsion auf die Phasenübergangstemperatur trennbar.

4.1. Cyclodextrine als Pickering-Emulgatoren

CDs können nicht nur in der IPTC, sondern auch als Emulgatoren anstelle von Standardtensiden für katalytische

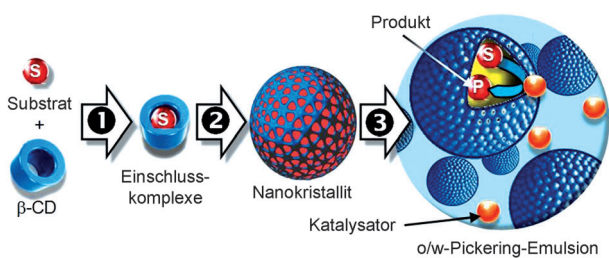


Abbildung 8. Prinzip der Grenzflächenkatalyse in Emulsion durch die Kombination CD/Substrat: 1) Bildung von Einschlusskomplexen, 2) Bildung von Nanokristalliten, 3) Bildung einer o/w-Pickering-Emulsion mit Nanokristalliten.

Reaktionen verwendet werden.^[48] Sie bilden mit Ölphasen (z.B. Sojaöl, *n*-Alkanen, *n*-Alkanolen) unlösliche Öl/CD-Einschlusskomplexe (Abbildung 8).^[49] Diese sowohl von Wasser als auch von Öl teilweise benetzbaren Feststoffe adsorbieren an der w/o-Grenzfläche unter Bildung einer Pickering-Emulsion und bieten so eine Plattform für Katalysatorsysteme.^[49b] Einige Anwendungsmöglichkeiten solcher Emulsionen bei der Oxidation von Alkenen, Alkoholen und Organoschwefelverbindungen stellten Nardello-Rataj et al. 2013 vor.^[50] Kombiniert mit dem wasserlöslichen Katalysator $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ und dem Oxidationsmittel H_2O_2 erwiesen sich die Emulsionen als hocheffizientes Reaktionsmedium. So verlief die Umsetzung von Cycloocten zum entsprechenden Epoxid mit 49-fach höherem Umsatz als ohne Emulgator. Grund war der bessere Grenzflächenkontakt zwischen Alken und Katalysator.

Ebenfalls 2013 beschrieben Potier et al. eine rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von höheren Alkenen in einer Pickering-Emulsion.^[51] Aus einer Mischung von nativem α -CD und hochmolekularem Polyethylenglycol (PEG) erhielten sie ein Hydrogel aus Nanokristalliten, die die PEG-Ketten, die sich nicht in den CD-Kavitäten befanden, physikalisch vernetzten. Diese α -CD/PEG-Nanokristallite stabilisierten die o/w-Pickering-Emulsion und führten zu einem verbesserten Kontakt zwischen organischem Substrat und wasserlöslichem Katalysator (Abbildung 9). Im Vergleich mit zusatzfreien Zweiphasenreaktionen oder mit Reaktionen in Gegenwart von nur α -CD oder nur PEG erwies sich dieses Katalysatorsystem als wesentlich leistungsfähiger. So war der

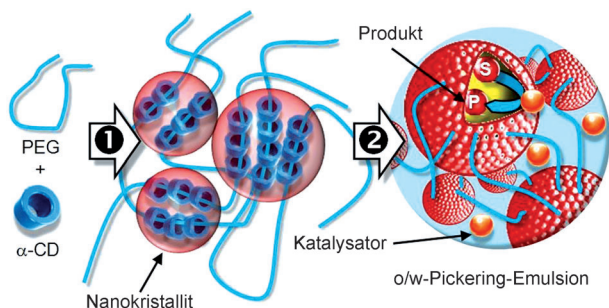


Abbildung 9. Prinzip der Grenzflächenkatalyse in Emulsion mit der Kombination CD/PEG: 1) Bildung eines supramolekularen Hydrogels in wässriger Lösung mit lokaler Anordnung in Nanokristalliten, 2) Bildung einer o/w-Pickering-Emulsion aus Nanokristalliten.

Umsatz von 1-Decen 16-mal höher als in reinem Wasser und 4-mal höher als mit PEG als einzigem Additiv.

4.2. Enzyme kombiniert mit Pickering-Partikeln

Eine Reihe von neueren Publikationen beschreibt die Verkapselung von Enzymen in Pickering-Emulsionen zur Erhöhung der katalytischen Aktivität (Abbildung 10). Hier

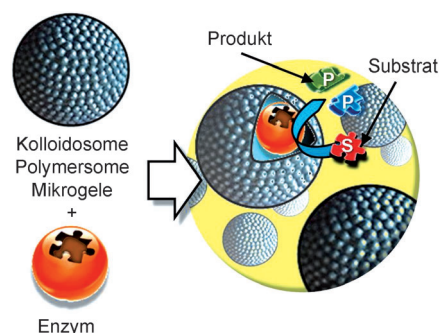


Abbildung 10. Prinzip der Grenzflächen-Biokatalyse mithilfe von Pickering-Emulsionen in Gegenwart von Kolloidosomen, Polymersomen oder Mikrogelen.

dienen die Enzyme als Homogenkatalysatoren innerhalb der durch Nanopartikel stabilisierten Emulsionströpfchen. Im Jahr 2011 beschrieben Wang et al. die Verkapselung von Enzymen durch Gelbildung in Kolloidosomen aus hydrophoben Siliciumdioxidnanopartikeln.^[52] Die Methode wurde weiterentwickelt, und mithilfe eines chiralen, kronenether-substituierten Super-Gelbildners auf Basis eines Bisharnstoffs wurden supramolekulare Gele in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln hergestellt.^[53] Je nach Bedarf konnten die Gele auf chemische Reize hin Enzyme einfangen und wieder freisetzen.

Ein ähnliches System stellten van Hest et al. 2012 aus Polymersomen (d.h. künstlichen Vesikeln)^[54] vor. Diese Vesikel wurden durch Pickering-Emulsionen stabilisiert und erwiesen sich als vielversprechend für Einzel- und Kaskadenreaktionen.^[55] Hier können die Enzyme entweder in die Wasserphase oder in das Lumen der Polymersomen der Pickering-Emulsion geladen werden, um die katalytische Leistungsfähigkeit und die Wiederverwendbarkeit zu erhöhen. Richter et al. verwendeten in einer neuen Arbeit von 2013 ebenfalls Polymersomen für die Enzymkatalyse.^[56] Nach der Reaktion konnte die Pickering-Emulsion durch eine Temperaturänderung aufgebrochen und so das Reaktionsprodukt abgetrennt und Enzym und Mikrogel zurückgewonnen werden.

5. Katalyse in durch amphiphile katalytische Nanopartikel stabilisierten Pickering-Emulsionen (PIC)

Wie oben ausgeführt, benötigt die PAC eine Nanopartikel-stabilisierte Pickering-Emulsion in Verbindung mit einem Homogenkatalysator. Die Partikel selbst haben aber keine

intrinsischen katalytischen Eigenschaften. Eine logische Weiterführung des Konzepts ist die PIC. Hier wirken die Partikel als Emulgator und als Grenzflächenkatalysator. Anders als die Katalysator-Tensid-Kombinationen (MIC-, MEIC- und SIC-Systeme) sollte dieses System das Rückgewinnen und Wiederverwenden des Katalysators erleichtern.

Es gibt Beispiele für Zweiphasenreaktionen mit solchen amphiphilen katalytischen Partikeln. Allerdings ist zumeist nicht klar definiert, wo sich die Partikel im Reaktionssystem genau befinden. Dies macht es schwierig, einen möglichen PIC-Effekt zu identifizieren.^[57] Das erste PIC-System mit klarer Korrelation zwischen der Leistung des Katalysators und seiner Wirkung als Emulgator beschrieben 2010 Resasco et al.^[26b] Zunächst stellten sie Nanohybride aus einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs) und auf Siliciumdioxid als Träger aufgetragenen Palladiumnanopartikeln her. Diese Hybride katalysierten in von ihnen erzeugten w/o-Emulsionen Reaktionen für die Veredelung von Biokraftstoffen.

Im Folgenden bieten wir eine systematische Zusammenstellung von PIC-Systemen und ihren Hauptvorteilen bei Zweiphasenreaktionen. Ganz allgemein lassen sich die amphiphilen Katalysatoren für PIC-Reaktionen in drei Familien einteilen: 1) Komposite mit hydrophilen und hydrophoben Einheiten für säurekatalysierte Reaktionen, 2) Nanohybride für Oxidationen, Reduktionen und Hydrogenolysen und 3) heterogenisierte Homogenkatalysatoren und Enzyme für die saure und die Oxidationskatalyse.

5.1. Amphiphile Säure-Base-Katalysatoren

Amphiphile Säure-Base-Katalysatoren sind in PIC-Systemen sehr selten. Als Erste beschrieben Resasco et al. HY-Zeolithe, deren äußere Oberfläche sie durch Silylierung mit hydrophoben Octadecylketten belegt hatten (Abbildung 11).^[58] Die Modifizierung stabilisierte die Zeolithstruktur und schützte die Brønsted- und Lewis-sauren Katalysatorzentren vor Deaktivierung. Damit ließen sich bei der Alkylierung von *m*-Cresol mit 2-Propanol in einer Wasser/Decalin-Pickering-Emulsion die katalytische Aktivität, Regenerierbarkeit und Wiederverwendbarkeit des Katalysators außerordentlich steigern. Bei 200 °C und nach 5 Stunden wurde mit dem Zeolith ein *m*-Cresol-Umsatz von 35 % erreicht, während der ursprüngliche Zeolith nur 10 % Umsatz ergab und nach dem ersten Katalysezyklus vollständig deaktiviert war.

Amphiphile Siliciumdioxidpartikel mit Propansulfonsäuregruppen und Octyl- oder Octadecylketten für die säurekatalysierte Kondensation wurden kürzlich in zwei Arbeiten vorgestellt. Die erste Arbeit beschreibt eine verstärkte Acetalisierung von Fetaldehyden mit Ethylenglycol in einer Alkohol/Aldehyd-Pickering-Emulsion, die amphiphile Siliciumdioxidnanopartikel mit einer hohen Dichte an Alkylketten und Silanolgruppen enthielt (> 20 Alkylgruppen pro nm² und > 33 SiOH pro nm² bei Octadecyl-funktionalisiertem Siliciumdioxid; Abbildung 12). Die Nanopartikel waren durch Mischfällung hergestellt worden.^[59] Bemerkenswert ist die starke Beschleunigung der Reaktion durch die amphiphilen Siliciumdioxidpartikel: Das chemische Gleichgewicht wird

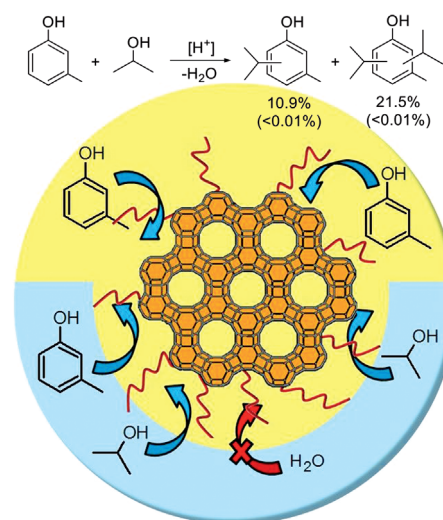


Abbildung 11. Prinzip eines PIC-Systems auf der Basis von mit hydrophoben Alkylketten funktionalisierten Zeolithen für die säurekatalysierte Alkylierung von *m*-Cresol mit 2-Propanol in w/o-Emulsion zur Kraftstoffveredelung. Die Zahlen unter den Reaktionsprodukten geben die Ausbeuten nach zwei Durchgängen (obere Werte) und in einem Einphasensystem (untere Werte in Klammern) an. Reaktionsbedingungen: 200 °C, 3 h, 2-Propanol/*m*-Cresol-Verhältnis = 3, Konzentration = 2 M, 500 mg Katalysator, 700 psig He.

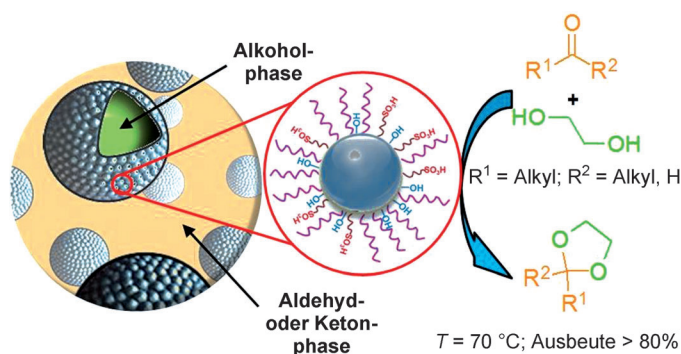


Abbildung 12. Prinzip eines PIC-Systems mit amphiphilen Siliciumdioxidnanopartikeln. Die Partikel enthalten die katalytisch wirksamen Alkylketten und Silanolgruppen an der Oberfläche und katalysieren die saure Acetalisierung von Fetaldehyden und Ketonen mit Ethylenglycol in Emulsion.

nach 1 Stunde bei 60 °C erreicht. Dagegen führte die gleiche Reaktion mit *p*-Toluolsulfonsäure (PTSA) als Katalysator bei gleicher Zahl an Säureäquivalenten erst nach 24 Stunden zum Gleichgewicht. Grund für die höhere Aktivität ist wahrscheinlich die Bildung einer stabilen Ethylenglycol/Aldehyd-Emulsion und der dadurch verbesserte Kontakt zwischen den Reaktionspartnern.

Noch neuer ist der Einsatz amphiphiler Nanopartikel aus Siliciumdioxid für die lösungsmittelfreie Veretherung von Glycerin mit Dodecanol.^[60] Aerosilnanopartikel wurden mit Propansulfonsäurefunktionen und hydrophoben Propylketten belegt. Diese modifizierten Siliciumdioxidnanopartikel stabilisierten Glycerin/Dodecanol-Pickering-Emulsionen noch bei hohen Temperaturen und katalysierten bei 150 °C die Grenzflächenreaktion der beiden Reaktionspartner.

Verglichen mit der Katalyse durch PTSA oder durch propylmodifiziertes Siliciumdioxid zusammen mit PTSA waren die amphiphilen Partikel 30-fach stärker katalytisch aktiv.

Guo et al. beschrieben 2011 ein mesoporöses sulfatisiertes und mit Ethyl- und Phenylsilyleinheiten funktionalisiertes Zirkoniumdioxid. Sie nutzten unterschiedliche S/Si- und Zr/Si-Molverhältnisse und erhielten amphiphile Nanopartikel.^[61] Hergestellt wurde der Katalysator mithilfe einer einstufigen Kokondensationstechnik und einer Hydrothermalbehandlung. Als Strukturvermittler diente das Tensid P123. Bei der Umesterung von reinem Triglycerid (Tripalmitin) und von preiswertem nativem Pflanzenöl (Raukenöl, *Eruca sativa* Gars.) mit Methanol erwies sich der Katalysator bei 65 °C und Normaldruck als außerordentlich aktiv und stabil. Die erhöhte Aktivität im Vergleich zu alkylfreiem sulfatisiertem Zirkoniumdioxid wurde mit der inhärenten Brønsted-Acidität der Partikel und der gleichzeitigen Bildung einer Pickering-Emulsion erklärt.

Neben den amphiphilen Brønsted-sauren Katalysatoren beschrieben Khalafi-Nezhad et al. kürzlich auch eine Lewis-saure Katalysator-Tensid-Kombination, die durch Immobilisierung von Nano-TiO₂ auf dodecylsulfatisiertem Siliciumdioxid erhalten wurde.^[62] Der Katalysator wurde erfolgreich für die Pechmann-Kondensation in Wasser zur Synthese von Cumarinderivaten verwendet und ergab mittlere bis hohe Ausbeuten. Als maßgeblich für den Umsatz identifizierten die Autoren die Bildung von durch den amphiphilen Katalysator stabilisierten Wassertropfchen, die einen besseren Grenzflächenkontakt zwischen den Reaktionspartnern (Phenol und β -Ketoester oder Lacton) ermöglichten.

Aus dem Jahr 2010 stammt das erste und bislang einzige Beispiel eines maßgeschneiderten amphiphilen Nanopartikels für basenkatalysierte Reaktionen von Nawaratna et al.^[63] Inspiriert durch eine frühere Studie zu amphiphilen Titanalkoxidoligomeren (siehe Lit. [34] und Abschnitt 3.1) stellten die Autoren anorganische dendritische Polymere auf der Grundlage von Titanisopropoxid mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden her (Abbildung 13). Diese Polymere erwiesen sich bei der katalytischen Umesterung von Sojaöl als sehr leistungsfähig: Der Propylester wurde bei 200 °C nach 3 Stunden und bei Beladung mit 1 Gew.-% der monomeren Katalysatorform in 42 % Ausbeute erhalten.

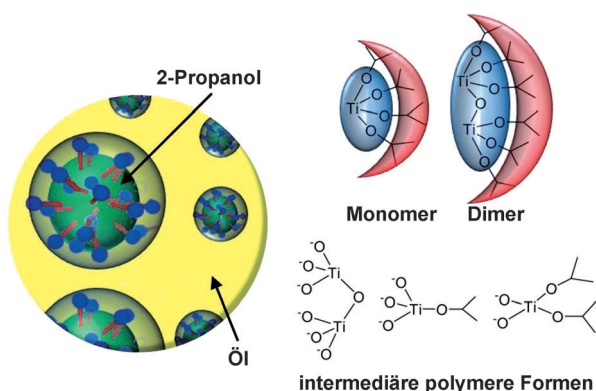


Abbildung 13. Prinzip eines PIC-Systems mit monomerem Titanisopropoxid für die basenkatalysierte Umesterung von Sojaöl mit 2-Propanol in einer Alkohol/Öl-Emulsion.

5.2. Amphiphile Oxidations/Epoxidierungs-Katalysatoren

Kohlenstoffhaltige Materialien können mit einer Mischung aus H₂SO₄ und HNO₃ auf einfache Weise amphiphil gemacht werden und eignen sich dann für die Herstellung von Pickering-Emulsionen. Mit Nanohybridkatalysatoren aus Rutheniumnanopartikeln auf CNTs oder CNT-TiO₂-Kompositen als Trägermaterialien gelang die Oxidation von Alkoholen an Luft oder Sauerstoff.^[64] Dabei lief die partielle Oxidation von Benzylalkohol in Gegenwart von Wasser schneller und besser ab, was mit der Bildung von Emulsionströpfchen erklärt wurde. Darüber hinaus konnte der Ru/CNT-Katalysator einfach durch Sedimentation abgetrennt und wiederverwendet werden. Mit Au, Ag, Pd oder Fe₃O₄ auf porösen Kohlenstoffhohlkugeln (PHCSs) als Träger wurden ebenfalls erfolgreich Phasentransferreaktionen im Zweiphasensystem durchgeführt.^[65] Die Partikel bildeten stabile o/w-Pickering-Emulsionen, die abhängig vom pH-Wert einen auffälligen reversiblen Phasenübergang zeigten.

Ein ähnliches System sind die von Moura et al. kürzlich entwickelten magnetischen Nanohybride. Durch chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD) ließen die Autoren CNTs und Nanofasern (CNFs) auf Fe-Mn auf Aluminiumoxid- oder Rotschlamm-Trägern aufwachsen.^[66] Anschließend wurden die Katalysatoren für die Zweiphasenoxidation von Sudan IV, Tiophen, Dibenzothiophen (DBT) und Chinolon in einer o/w-Emulsion verwendet. Oxidationsmittel war H₂O₂ (Fenton-Reaktion), und die Katalysatoren erreichten fast vollständigen Abbau. Nach der Reaktion konnte die Emulsion leicht mithilfe eines Magneten aufgebrochen werden, was eine einfache Trennung von dekontaminierter Wasserphase und Katalysator ermöglichte. In einer anderen Studie entwickelten Oliveira et al. einen amphiphilen Nioboxyhydroxid-Katalysator mit angeordneten CTA-Ketten und verwendeten diesen für die oxidative Entschwefelung von DBT mit H₂O₂ in einer Acetonitril/*n*-Hexan-Emulsion.^[67] Treibende Kraft ist nach dem von den Autoren vorgeschlagenen Mechanismus die Übertragung eines einzelnen Sauerstoffatoms von der Substratoberfläche ohne Bildung eines Radikals. Zhang et al. wiederum entwickelten [BMIM]₃[PW₁₂O₄₀]-Komposite (BMIM = 1-Butyl-3-methylimidazolium) auf Siliciumdioxid als Träger für die oxidative Entschwefelung mit H₂O₂.^[68] Bei 20 Gew.-% [BMIM]₃[PW₁₂O₄₀] zeigte der Katalysator die höchste Aktivität. Grund war die Bildung von Pickering-Emulsionen, in denen bei 50 °C und 100 min Reaktionszeit die DBT-Oxidation fast vollständig ablief. Der Katalysator wurde durch einfaches Filtrieren zurückgewonnen und ließ sich mindestens siebenmal ohne merklichen Aktivitätsverlust wiederverwenden.

Nanohybridmaterialien wurden auch zum photokatalytischen Abbau von organischen Verunreinigungen verwendet. Mao et al. zeigten 2013, dass Ag₃PO₄ auf mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs) als Träger w/o-Pickering-Emulsionen stabilisieren kann. Die Emulsionen verstärkten den photokatalytischen Abbau von Methylenblau und die Produktion von O₂ durch Wasserspaltung (Abbildung 14).^[69] Weitere Arbeiten behandeln den Einsatz von Photokatalysator-Tensid-Kombinationen für den Abbau von organischen Verunreinigungen in w/o-Emulsionen. Beispiele

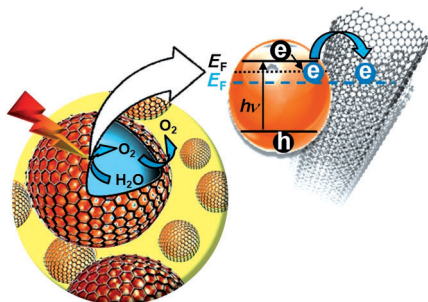


Abbildung 14. Schematische Darstellung einer photokatalytisch aktiven Pickering-Emulsion zur Produktion von O_2 durch Wasserspaltung. Die Emulsion bildet sich durch Selbstorganisation von Ag_3PO_4 /MWCNT an der w/o-Grenzfläche.

sind die von Chevalier et al. beschriebenen Nanopartikel aus TiO_2 und Salicylsäure^[70a] sowie die Niobat-Schichtverbindung $K_4[Nb_6O_{17}]$, in die Alkylammoniumionen interkalieren, von Nakato et al.^[70b] Im zweiten System lässt sich das Gleichgewicht hydrophil/hydrophob genau einstellen. Zhang et al. wiederum stellten ZnO -Partikel her, die mit dem Kupplungsreagens Titan(isopropoxid)tris(di(2-ethylhexyl)phosphat) modifiziert waren. Diese Partikel stabilisierten eine Nitrobenzol/Wasser-Pickering-Emulsion, und nach 80 min war bei 3–5 Gew.-% Titanatreagens das Nitrobenzol nahezu vollständig entfernt.^[71]

Neben Systemen für die katalytische (Photo-)Oxidation entwickelten Nardello-Rataj et al. auch Katalysatorsysteme für die Epoxidierung mit H_2O_2 als Oxidationsmittel.^[72] Katalytische POM-Nanopartikel mit Decyl-, Dodecyl- und Tetradecyltrimethylammoniumketten stabilisierten Pickering-Emulsionen aus Wasser und einem aromatischen Lösungsmittel (Abbildung 15). POM-Nanopartikel mit Dodecyltri-

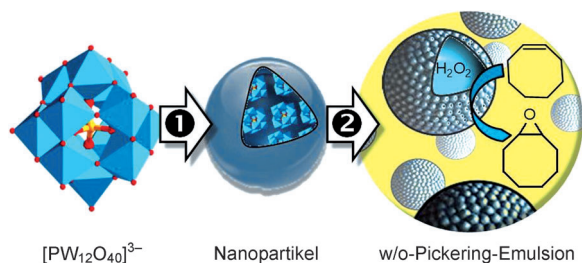


Abbildung 15. Prinzip der Epoxidierung von Cycloocten in einer w/o-Emulsion. Die katalytischen Nanopartikel bilden sich aus einem POM und Alkylammoniumionen. 1) Nanopartikelbildung; 2) Stabilisierung der Pickering-Emulsion und Grenzflächenkatalyse.

methylanioniumketten katalysierten die quantitative Epoxidierung von Cycloocten, Cyclohexen und Limonen bei $65^\circ C$ in einer Wasser/Toluol-Emulsion. Produkt und Katalysator ließen sich leicht trennen. Ein ähnliches System entwickelten Leng et al. Durch Anionenaustausch zwischen $H_3[PW_4O_{16}]$ und einem ionische-Flüssigkeit-Copolymer stellten sie ein amphiphiles ionisches Copolymer auf dem POM her.^[73] Dieser vielseitige Katalysator stabilisierte w/o-Pickering-Emulsionen, in denen die Epoxidierung von Olefinen mit H_2O_2 sehr gut ablief. Nach der Reaktion konnte er leicht

und ohne merkliche Strukturänderung zurückgewonnen und wiederverwendet werden. Wu et al. stellten 2010 einen neuartigen Katalysator auf Basis eines Tensid-verkapselten POM her, indem sie Hydroxy-terminierte Tensid-verkapselte POM-Komplexe mit Tetraethylorthosilicat (im Sol-Gel-Verfahren) cokondensierten.^[74] Durch die definierte hydrophobe Nanoumgebung der anorganischen Cluster konnten stabile Pickering-Emulsionen gebildet werden, in denen Alkene, Alkohole und Sulfide mit hoher Effizienz selektiv oxidiert/epoxidiert wurden. Die Katalysatoren konnten durch einfaches Filtrieren zurückgewonnen werden und behielten ihre katalytische Aktivität über mindestens fünf Katalysezyklen.

Außer den POM-Systemen beschrieben Zheng et al. in einer neuen Arbeit magnetische amphiphile Polystyrolnanokugeln, an die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) kovalent gebunden war.^[75] Diese Katalysatoren zeigten in der Montanari-Oxidation von mehreren aromatischen und aliphatischen Alkoholen in Pickering-Emulsionen mit $NaClO$ als Oxidationsmittel eine weit höhere Aktivität (Faktor 3) als ihre löslichen Pendants. Darüber hinaus ließen sich die Katalysatoren effizient durch magnetisches Dekantieren zurückgewinnen und mindestens zehnmal ohne merklichen Aktivitätsverlust oder Abbau der magnetischen Suszeptibilität wiederverwenden.

5.3. Amphiphile Reduktions/Hydrierkatalysatoren

Das erste PIC-System für eine katalytische Reduktion beschrieben Zhou et al. 2011.^[65] Gold auf PHCS-Trägermaterial katalysierte effizient die Reduktion von *p*-Nitroanisol mit Natriumsulfid und $NaBH_4$. Nach der Reaktion konnten die Partikel zurückgewonnen und ohne Deaktivierung des Katalysators wiederverwendet werden.

Bei zwei neueren PIC-Systemen werden Gold- bzw. Silbernanopartikel auf Graphenoxid genutzt.^[76] Durch Stabilisierung von o/w-Pickering-Emulsionen ermöglichten beide Systeme die Reduktion von 4-Nitrophenol mit $NaBH_4$ mit hoher Aktivität, auch wenn beim ersten die Aktivität nach dem Zurückgewinnen des Katalysators sank. Niedrige Graphenoxidkonzentrationen, niedrige pH-Werte, ein hohes o/w-Verhältnis und hohe Salzkonzentrationen führten zur Bildung von w/o/w-Mehrfachemulsionen und somit zum Grundstein für Kaskadenreaktionen.

Yang et al. veröffentlichten 2013 eine herausragende Arbeit über das rationale Design von Palladiumnanopartikeln auf amphiphilen Siliciumdioxidmikrokugeln für die Katalyse der Hydrierung von Styrol mit gelöstem H_2 in einer Ethylacetat/Wasser-Emulsion.^[77] Durch Änderung der relativen Dichte von Alkyl- (C_8) und Aminoalkylgruppen – letztere sind pH-empfindlich – konnten die Autoren die Amphiphilie der Mikrokugeln einstellen. Nach der Reaktion konnte das Reaktionsprodukt leicht abgetrennt und der Katalysator durch Phaseninversion der Pickering-Emulsion (d.h. o/w) ohne zusätzlichen Desorptionsschritt zurückgewonnen werden. Mehr als 36-mal nacheinander ließ sich der Katalysator ohne merklichen Aktivitätsverlust wiederverwenden.

In einer Folgearbeit demonstrierte die Arbeitsgruppe dann, wie dichtgepackte Pickering-Emulsionen formuliert

werden können, um organisch/wässrige Reaktionen ohne Rühren durchzuführen.^[78] Als Modellreaktion verwendeten die Autoren die Reduktion von Nitrotoluol mit NaBH₄ in Wasser und stellten für dieses System eine ähnliche Reaktionseffizienz wie bei einer klassischen durch Rühren bewirkten Zweiphasenkatalyse fest.

5.4. Amphiphile Hydrierkatalysatoren

Palladiumnanopartikel auf Kohlenstoffträgern (CNT-Siliciumdioxid-Nanohybride, mesoporöser N-dotierter Kohlenstoff, Kohlenstoffmikrokugeln (CMs)) wurden für die Hydrodeoxygenierung (HDO) von Vanillin in einer w/o-Emulsion verwendet.^[26b,79] Durch hydrothermale Nachbehandlung konnte die Hydrophilie von Pd/CMs erhöht werden, was eine höhere katalytische Aktivität bei der Vanillin-HDO bei gleichzeitig besserer Selektivität für *p*-Cresol als Produkt bewirkte. Die Katalysatoren konnten leicht vom Reaktionsmedium abgetrennt und wiederverwendet werden.

Als Modellreaktion für die Veredelung von Biokraftstoffen wurde die Vanillin-HDO auch in einer Wasser/Decalin-Pickering-Emulsion mit Ru/CNT als Pickering-Katalysator durchgeführt. Unter milden Reaktionsbedingungen zeigte das System eine hervorragende Aktivität und Selektivität.^[80] Je nach Reaktionstemperatur ist das Hauptprodukt Vanillylalkohol (50°C, 98 % Ausbeute) oder *p*-Cresol (100°C, 96 % Ausbeute). Mithilfe von fluoreszenzmarkierten Sonden wurde nachgewiesen, dass sich die Nanopartikel bevorzugt an der Oberfläche der Emulsionströpfchen verteilen.

5.5. Amphiphile Katalysatoren für Kaskadenreaktionen

Die innovativste und interessanteste Entwicklung des PIC-Konzepts ist die Katalyse von Kaskadenreaktionen. Hierzu veröffentlichten Resasco et al. zwei Studien zu SWCNT-Siliciumdioxid- und SWCNT-MgO-Nanohybriden für die Tandemreaktion aus Aldolisierung von 5-Methylfurfural mit Aceton und Hydrierung des Aldolprodukts. Treibende Kraft war ein partieller Phasentransfer (es handelt sich also um eine phasenselektive Katalyse; Abbildung 16).^[26b,81] In einer separaten Arbeit verglichen die Autoren Palladium mit Kupfer als Katalysator auf verschiedenen mit Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid verknüpften CNT-Trägermaterialien, darunter zwiebelartig aufgebauter Kohlenstoff, SWCNTs und MWCNTs.^[82] Drei Modellreaktionen dienten als Test für die Katalysatoren: 1) Hydrierung von Phenanthren, 2) kompetitive Hydrierung von Glutaraldehyd und Benzaldehyd und 3) Oxidation von Tetralin mit Luft. In der ersten Reaktion korrelierten die Autoren die katalytische Leistungsfähigkeit der Nanohybride nicht nur mit der Bildung, sondern auch mit den Eigenschaften der entstandenen Pickering-Emulsion. In der zweiten Reaktion stellten die Autoren eine hohe Selektivität bezüglich der Hydrierung der Aldehyde in einer der beiden Phasen fest, weil die Palladiumcluster an der L/L-Grenzschicht nahe der aktiven Phase anisotrop verteilt sind. In der dritten Reaktion, der partiellen Oxidation von Tetralin, erwies sich der Kupferkatalysator auf Aluminiumoxid-Nanohybridmaterial in der Emulsion leistungsfähiger als im Einphasensystem.

In zwei neueren Veröffentlichungen beschrieben Resasco et al. zwei neue Anwendungen von Nanohybridkatalysatoren: für das verbesserte Zurückgewinnen von Öl und die Fi-

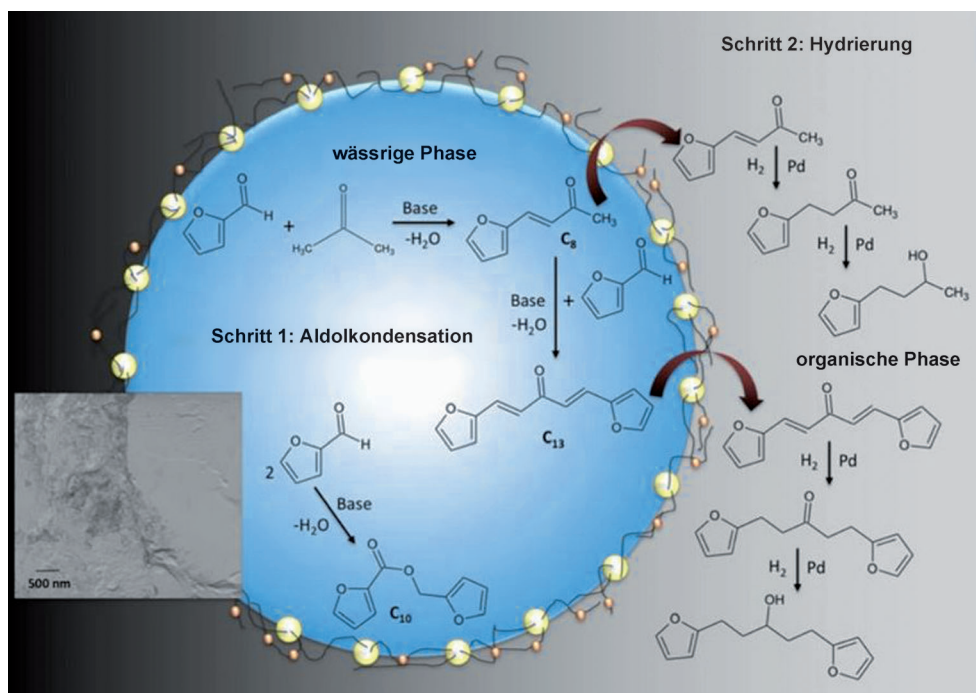


Abbildung 16. Schematische Darstellung der Aldolkondensation und anschließenden Hydrierung an der w/o-Grenzfläche in Emulsionen, die durch MWCNT-SiO₂- und MWCNT-MgO-Nanohybride stabilisiert werden. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [81]. Copyright (2012) Springer Science.

scher-Tropsch-Synthese von Kraftstoffen.^[83] In der ersten Studie^[83a] stellten die Autoren fest, dass die Leistungsfähigkeit ihres Katalysatorsystems der von derzeit üblichen Systemen ähnelt, die auf der Injektion von Standardtensid- und -polymerlösungen beruhen. Interessanterweise konnte das Metall auf dem Trägermaterial sowohl als Oxidations- als auch als Reduktionsmittel dienen, wobei zugleich die Oberflächenspannung ab- und die Viskosität der Transportphase zunahm. In der zweiten Studie^[83b] verwendeten die Autoren dann Ruthenium auf einem MWCNT/MgO-Al₂O₃-Träger als Katalysator für die Fischer-Tropsch-Synthese von Kraftstoffen an der w/o-Grenzfläche und erhielten einen Dreischichtaufbau von Flüssigkeiten (Öl/Emulsion/Wasser). Während die Kohlenwasserstoffe in die oberste Phase wanderten, blieben die kurzkettigen Alkohole in der untersten Phase, was die Abtrennung der Reaktionsprodukte erleichterte. Beobachtet wurde zudem ein schneller CO-Umsatz.

5.6. Amphiphile Nanopartikel mit immobilisierten Enzymen

Nanopartikel können, wie in Abschnitt 4.2 ausgeführt, helfen, um Pickering-Emulsionen zu einem Werkzeug für das Einfangen von Enzymen in Emulsionströpfchen zu machen (d.h. als Kolloidosome und Polymersome). In dieser Form können sie die enzymatische Aktivität wesentlich erhöhen. Allerdings müssen Nanopartikel und Enzyme mühselig separiert werden, will man sie wiederverwenden.

Eine Lösung für dieses Problem präsentierten unlängst Li et al. Sie verkapselten Lipasen in die Nanokäfige von mesoporösem FDU-12-Siliciumdioxid (FDU = Fudan University Silica) ohne merkliches Auswaschen des Enzyms, nachdem das Siliciumdioxid durch Silylierung hydrophob gemacht worden war (Abbildung 17).^[84] Die Hybridpartikel konnten stabile w/o-Pickering-Emulsionen erzeugen, in denen sowohl die Hydrolyse von Triacetin als auch die Racematspaltung von (*R,S*)-1-Phenylethanol besser katalysiert wurden. Zurückgewinnen und mehrmaliges Wiederverwenden der Partikel war leicht möglich. Später nutzten Gao et al. eine ähnliche Strategie, indem sie eine Lipase in periodischem mesoporösem Siliciumdioxid verkapselten, um Fettsäuren mit

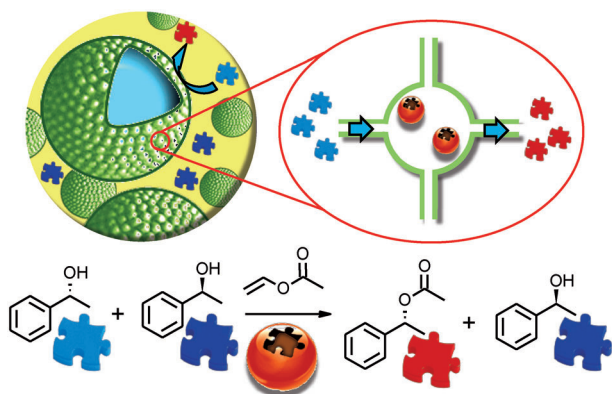


Abbildung 17. Eine in Nanokäfigen aus Siliciumdioxid verkapselte Lipase für die Racematspaltung von (*R,S*)-1-Phenylethanol (oder die Hydrolyse von Triacetin; in der Abbildung nicht gezeigt).

Alkoholen zu verestern und Triglyceride umzuestern.^[85] Die damit hergestellten stabilen Pickering-Emulsionen zeigten gegenüber der nativen Lipase eine erhöhte katalytische Aktivität, Stabilität und Wiederverwendbarkeit.

Ein alternativer Ansatz ist der von Hou et al., die Lipasen kovalent an ein Trägermaterial aus makroporösem, mit Polyamidoamin-Dendrimeren modifiziertem Polystyrol (PS-PAMAM-Dendrimeren) knüpften (Abbildung 18).^[86] Die Enzym-

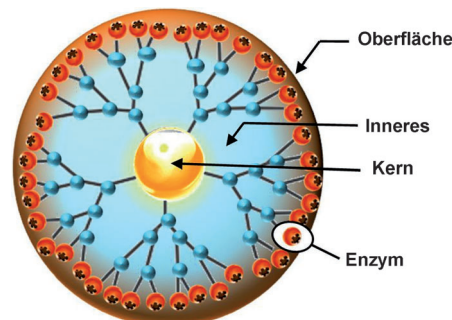


Abbildung 18. Schematische Darstellung von immobilisierten Enzymen (Lipasen) in PS-PAMAM.

immobilisierten Partikel erwiesen sich als aktiver Biokatalysator für die Hydrolyse einer Olivenölemulsion. Nach der Immobilisierung blieben mehr als 50 % der ursprünglichen Aktivität erhalten, und nach zehnmalem Recycling wurde nur eine geringe Deaktivierung festgestellt.

6. Schlussbemerkungen

Dieser Kurzaufsatz bietet eine systematische Klassifizierung und Erläuterung der aktuellen PIC-Systeme. Mit solchen Systemen werden lösungsmittelfreie Zweiphasenreaktionen an der Flüssig-flüssig-Grenzfläche, die mit gängigen Techniken oft nicht möglich sind, durchgeführt, um Feinchemikalien herzustellen und Ideen für das Dekontaminieren von Flüssigkeiten zu entwickeln. Die amphiphilen Eigenschaften der Katalysatoren können gezielt eingestellt werden, was die katalytische Aktivität durch Bildung von Pickering-Emulsionen steigert, weil der Massetransfer der Reagentien zu den aktiven Zentren verbessert wird. Nach einem solchen Konzept sind Domino/Kaskadenreaktionen mit Phasentrennung als Triebkraft vorstellbar. Solche Reaktionen bieten eine neue Plattform, um komplexe organische Moleküle mit funktionellen Gruppen ohne weiteren Schutz in einer Eintopfsynthese herstellen zu können.

Die Beispiele in diesem Kurzaufsatz verdeutlichen die Bedeutung der PIC-Systeme für Zweiphasenreaktionen, aber auch die Anwendungsmöglichkeiten in industrierelevanten Verfahren. Allerdings scheinen die Mechanismen, die für die erhöhte Aktivität sorgen, und die Parameter, mit denen die Reaktionen gesteuert werden können, noch wenig verstanden zu sein. Hier besteht ein großes Potenzial für Verbesserungen. Zum Beispiel könnten spezielle – noch nicht existierende – In-silico-Werkzeuge die À-la-carte-Entwicklung von Picke-

ring-Katalysatoren für industriell relevante Zweiphasenreaktionen unterstützen.

Und zu guter Letzt gibt es nach wie vor viele noch nicht gemeisterte Herausforderungen, z.B. die Rückgewinnung und das Recycling des Katalysators mithilfe maßgeschneiderter Werkzeuge. Mögliche Strategien sind eine sorgfältige Steuerung der Adsorptionsenergie über die Partikelgröße und den Kontaktwinkel sowie die Formulierung intelligenter Systeme für eine bedarfsgerechte Phaseninversion der Emulsion. Eine solche Inversion kann durch äußere Reize auf die katalytischen Nanopartikel ausgelöst werden, wenn diese auf Wärme, pH-Wert, Licht oder elektromagnetische Felder ansprechen (Beispiele hierfür finden sich in Lit. [87]).

Glossar

BMIM:	1-Butyl-3-methylimidazolium
CD:	Cyclodextrin
CM:	Kohlenstoffmikrokugeln
CTA:	Cetyltrimethylammonium
DBSA:	Dodecylbenzolsulfonsäure
DBT:	Dibenzothiophen
DS:	Dodecylsulfat
EC:	Emulsionskatalyse
EO:	Ethylenoxid
IPTC:	inverse Phasentransferkatalyse
MAC:	Micellen-gestützte Katalyse
MC:	micellare Katalyse
MEAC:	Mikroemulsions-gestützte Katalyse
MEC:	Mikroemulsionskatalyse
MEIPTC:	Mikroemulsionskatalyse mit inversem Phasentransfer
MEIC:	Mikroemulsionskatalyse an der Grenzfläche
MIC:	micellare Grenzflächenkatalyse
MIPTC:	micellare inverse Phasentransferkatalyse
MWCNT:	mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren
Q:	quartäres Ammoniumion
PAC:	Pickering-gestützte Katalyse
PAMAM:	Polyamidoamin
PBC:	Katalyse an der Phasengrenze
PEC:	Pickering-Emulsions-Katalyse
PEG:	Polyethylenglycol
PHCS:	poröse kohlenstoffhaltige Hohlkugeln
PIC:	Pickering-Grenzflächen-Katalyse
POM:	Polyoxometallat
PS:	Polystyrol
PTC:	Phasentransferkatalyse
PTSA:	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
SAC:	Tensid-gestützte Katalyse
SEC:	Tensidemulsionskatalyse
SIC:	Tensidgrenzflächenkatalyse
SWCNT:	einwandige Kohlenstoffnanoröhren

Eingegangen am 4. Februar 2014,
veränderte Fassung am 23. Mai 2014
Online veröffentlicht am 21. Januar 2015

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg

- [1] „Catalytic conversion of biosourced raw materials: homogeneous catalysis“: C. Fischmeister, C. Bruneau, K. De Oliveira Vigier, F. Jérôme in *Biorefinery: From Biomass to Chemicals and Fuels* (Hrsg.: M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Dumeignil), De Gruyter, Berlin, **2012**, S. 231.
- [2] M. Lombardo, A. Quintavalla, M. Chiarucci, C. Trombini, *Synlett* **2010**, 1746–1765.
- [3] *Market Study: Solvents*, 3. Aufl., Ceresana Research, erhältlich unter <http://www.ceresana.com/en/market-studies/chemicals/solvents/solvents-market-share-capacity-demand-supply-forecast-innovation-application-growth-production-size-industry.html>. Dieser Link gilt nur so lange, bis die nächste Auflage dieser Studie erschienen ist. Ein allgemeinerer Link ist: <http://www.ceresana.com/en>.
- [4] Y. Gu, F. Jérôme, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 9550–9570.
- [5] P. Trambouze, J. P. Euzen, *Chemical Reactors: From Design to Operation*, EditionsTechnip, Paris, **2004**.
- [6] K. S. Elvira, X. C. Solvas, R. C. R. Wootton, A. J. deMello, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 905–915.
- [7] a) T. Ooi, K. Maruoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4222–4266; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4300–4345; b) „The Basic Principle of Phase-Transfer Catalysis and Some Mechanistic Aspects“: T. Hashimoto, K. Maruoka in *Asymmetric Phase Transfer Catalysis*, Kap. 1 (Hrsg.: K. Maruoka), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [8] „Rhodium-catalyzed hydroformylation promoted by modified cyclodextrins: current scope and future developments“: F. Harpiot, L. Leclercq, N. Azaroual, S. Fourmentin, S. Tilloy, E. Monflier in *Advances in Organic Synthesis*, Bd. 4 (Hrsg.: Attatur-Rehman), Bentham Science, Sharjah, **2013**, S. 37.
- [9] a) S. Shimizu, N. Shimada, Y. Sasaki, *Green Chem.* **2006**, 8, 608–614; b) Y. L. Liu, L. Liu, Y. L. Wang, Y. C. Han, D. Wang, Y. J. Chen, *Green Chem.* **2008**, 10, 635–640.
- [10] H. Nur, S. Ikeda, B. Ohtani, *Chem. Commun.* **2000**, 2235–2236; H. Nur, S. Ikeda, B. Ohtani, *J. Catal.* **2001**, 204, 402–408; H. Nur, S. Ikeda, B. Ohtani, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 719–724.
- [11] S. Mukhopadhyay, G. Rothenberg, N. Qafisheh, Y. Sasson, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 6117–6119.
- [12] L. D. Pachón, C. J. Elsevier, G. Rothenberg, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1705–1710.
- [13] B. Boyer, A. Hambardzoumian, J.-P. Roque, N. Beylerian, *Tetrahedron* **2000**, 56, 303–307.
- [14] T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7174–7193; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7338–7364.
- [15] a) S. Otto, J. B. F. N. Engberts, J. C. T. Kwak, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9517–9525; b) V. Touchard, C. Graillat, C. Boisson, F. D’Agosto, R. Spitz, *Macromolecules* **2004**, 37, 3136–3142; c) V. V. Vasilevskaya, A. A. Aerov, A. R. Khokhlov, *Colloid Polym. Sci.* **2006**, 284, 459–467; d) E. M. Aschenbrenner, C. K. Weiss, K. Landfester, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2434–2444; e) J. Zhao, H. Guan, W. Shi, M. Cheng, X. Wang, S. Li, *Catal. Commun.* **2012**, 20, 103–106; f) H. R. Safaei, M. Shekouhy, S. Khadem, V. Rahmiani, M. Safaei, *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20, 3019–3024.
- [16] M. Häger, K. Holmberg, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5460–5466.
- [17] a) L. Jing, X. J. Li, Y. C. Han, Y. Chu, *Colloids Surf. A* **2008**, 326, 37–41; b) K. Song, Y. Chu, L. Dong, J. Song, D. Wang, *J. Mol. Catal. A* **2008**, 282, 144–148.
- [18] a) V. Nardello-Rataj, L. Caron, C. Borde, J.-M. Aubry, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14914–14915; b) M. Fressancourt-Colliinet, B. Hong, L. Leclercq, P. L. Alsters, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 409–420.
- [19] M. Shiri, M. A. Zolfigol, *Tetrahedron* **2009**, 65, 587–598.
- [20] Lewis-Säuren: K. Manabe, S. Kobayashi, *Synlett* **1999**, 547–548; S. Kobayashi, Y. Mori, S. Nagayama, K. Manabe, *Green Chem.* **1999**, 1, 175–177; K. Manabe, Y. Mori, T. Wakabayashi, S. Na-

- gayama, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7202–7207; K. Manabe, S. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2000**, 669–670; Y. Mori, K. Kakumoto, K. Manabe, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3107–3111; K. Manabe, N. Aoyama, S. Kobayashi, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 174–176; S. Azoulay, K. Manabe, S. Kobayashi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4593–4595; Brønsted-Säuren: K. Manabe, Y. Mori, S. Kobayashi, *Synlett* **1999**, 1401–1402; K. Manabe, S. Kobayashi, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1965–1967; K. Manabe, Y. Mori, S. Kobayashi, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2537–2544; K. Manabe, S. Iimura, X.-M. Sun, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11971–11978; S. Shirakawa, S. Kobayashi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 311–314; K. Manabe, X.-M. Sun, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10101–10111; K. Manabe, S. Kobayashi, *Org. Lett.* **2006**, *6*, 311–314.
- [21] a) Y. Hayashi, S. Aratake, T. Okano, J. Takahashi, T. Sumiya, M. Shoji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5527–5529; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5653–5655; b) S. Luo, X. Mi, S. Liu, H. Xua, J. P. Cheng, *Chem. Commun.* **2006**, 3687–3689; c) L. Zhong, Q. Gao, J. Gao, J. Xiao, C. Li, *J. Catal.* **2007**, *250*, 360–364; d) M. Lombardo, S. Easwar, A. De Marco, F. Pasia, C. Tromboni, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 4224–4229; e) B. Zhang, Z. Jiang, X. Zhou, S. Lu, J. Li, Y. Liu, C. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13159–13162; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13336–13339.
- [22] a) S. Narayan, J. Muldoon, M. G. Finn, V. V. Fokin, H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3275–3279; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3339–3343; b) Y. Jung, R. A. Marcus, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5492–5502.
- [23] P. Norcott, C. Spielman, C. S. P. McErlean, *Green Chem.* **2012**, *14*, 605–609.
- [24] a) B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 21–41; b) R. Aveyard, B. P. Binks, J. H. Clint, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *100–102*, 503–546; c) F. Leal-Calderon, V. Schmitt, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, *13*, 217–227.
- [25] S. Sacanna, W. K. Kegel, A. P. Philipse, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 158301.
- [26] a) D. J. Cole-Hamilton, *Science* **2010**, *327*, 41–42; b) S. Crossley, J. Faria, M. Shen, D. E. Resasco, *Science* **2010**, *327*, 68–72.
- [27] L. Gang, L. Xinzong, W. Eli, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 348–351.
- [28] a) G. F. Ghesti, J. L. de Macedo, V. C. I. Parente, J. A. Dias, S. C. L. Dias, *Appl. Catal. A* **2009**, *355*, 139–147; b) F. C. G. de Mattos, J. A. D. de Souza, A. B. D. Cotrim, J. L. de Macedo, J. A. Dias, S. C. L. Dias, G. F. Ghesti, *Appl. Catal. A* **2012**, *423*, 1–6.
- [29] P. Gaudin, R. Jacquot, P. Marion, Y. Pouilloux, F. Jérôme, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 719–722.
- [30] W. He, Y. Ma, X. Pan, J. Li, M. Wang, Y. Yang, C. Jia, X. Zhang, B. Feng, *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 9763–9769.
- [31] Y. Zhou, C. Jia, R. Li, X. Zhang, W. He, J. Li, B. Feng, Q. Xia, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2012**, *114*, 896–904.
- [32] H. Li, J. Chen, L. Hua, Y. Qiao, Y. Yu, Z. Pan, H. Yang, Z. Hou, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 541–551.
- [33] Q. Wu, H. Wan, H. Li, H. Song, T. Chu, *Catal. Today* **2013**, *200*, 74–79.
- [34] G. Nawaratna, R. Lacey, S. D. Fernando, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 364–372.
- [35] B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2457–2473.
- [36] J. Gao, Y. Chen, B. Han, Z. Feng, C. Li, N. Zhou, S. Gao, Z. Xi, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *210*, 197–204.
- [37] C. Li, J. Gao, Z. Jiang, S. Wang, H. Lu, Y. Yang, F. Jing, *Top. Catal.* **2005**, *35*, 169–175.
- [38] W. Zhu, H. Li, X. He, Q. Zhang, H. Shu, Y. Yan, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 551–555.
- [39] a) C. Li, Z. Jiang, J. Gao, Y. Yang, S. Wang, F. Tian, F. Sun, X. Sun, P. Ying, C. Han, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2277–2280; b) H. Lu, J. Gao, Z. Jiang, F. Jing, Y. Yang, G. Wang, C. Li, *J. Catal.* **2006**, *239*, 369–375; c) J. Gao, S. Wang, Z. Jiang, H. Lu, Y. Yang, F. Jing, C. Li, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *258*, 261–266; d) H. Lu, J. Gao, Z. Jiang, Y. Yang, B. Song, C. Li, *Chem. Commun.* **2007**, 150–152; e) J. Gao, Y. Zhang, G. Jia, Z. Jiang, S. Wang, H. Lu, B. Song, C. Li, *Chem. Commun.* **2008**, 332–334; f) J. Ge, Y. Zhou, Y. Yang, M. Xue, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 13686–13692; g) W. Zhu, G. Zhu, H. Li, Y. Chao, Y. Chang, G. Chen, C. Han, *J. Mol. Catal. A* **2011**, *347*, 8–14; h) J. Xu, S. Zhao, Y. Ji, Y.-F. Song, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 709–715; i) Y. Qiao, L. Hua, J. Chen, N. Theysen, W. Leitner, Z. Hou, *J. Mol. Catal. A* **2013**, *380*, 43–48.
- [40] P. Yin, J. Wang, Z. Xiao, P. Wu, Y. Wei, T. Liu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9174–9178.
- [41] T. Nagano, S. Kobayashi, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 1042–1043.
- [42] J. Li, Y. Zhang, D. Han, G. Jia, J. Gao, L. Zhong, C. Li, *Green Chem.* **2008**, *10*, 608–611.
- [43] L. Leclercq, M. Lacour, S. H. Sanon, A. R. Schmitzer, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6327–6331.
- [44] M. Ferreira, H. Bricout, N. Azaroual, D. Landy, S. Tilloy, F. Hapiot, E. Monflier, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1337–1346.
- [45] S. Saktawee Wong, P. Phinyocheep, C. Ulmer, E. Marie, A. Durand, P. Inprakhon, *J. Mol. Catal. B* **2011**, *70*, 8–16.
- [46] S. Debnath, A. Dasgupta, R. N. Mitra, P. K. Das, *Langmuir* **2006**, *22*, 8732–8740.
- [47] L. Giorno, E. Piacentini, R. Mazzei, E. Drioli, *J. Membr. Sci.* **2008**, *317*, 19–25.
- [48] K. Shimada, Y. Ohe, T. Ohguni, K. Kawano, J. Ishii, T. Nakamura, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* **1991**, *38*, 16–20.
- [49] a) M. Inoue, K. Hashizaki, H. Taguchi, Y. Saito, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2010**, *31*, 1648–1651; b) L. Davarpanah, F. Vahabzadeh, *Starch/Stärke* **2012**, *64*, 898–913.
- [50] L. Leclercq, R. Company, A. Mühlbauer, A. Mouret, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1533–1540.
- [51] J. Potier, S. Menuel, M.-H. Chambrier, L. Burylo, J.-F. Blach, P. Woisel, E. Monflier, F. Hapiot, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1618–1621.
- [52] C. Wu, S. Bai, M. B. Ansorge-Schumacher, D. Wang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5694–5699.
- [53] Z. Qi, C. Wu, P. M. de Molina, H. Sun, A. Schulz, C. Griesinger, M. Gradzielski, R. Haag, M. B. Ansorge-Schumacher, C. A. Schalley, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10150–10159.
- [54] B. M. Discher, Y.-Y. Won, D. S. Ege, J. C.-M. Lee, F. S. Bates, D. E. Discher, D. A. Hammer, *Science* **1999**, *284*, 1143–1146.
- [55] a) Z. Wang, M. C. M. van Oers, F. P. J. T. Rutjes, J. C. M. van Hest, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10746–10750; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10904–10908; b) M. C. M. van Oers, F. P. J. T. Rutjes, J. C. M. van Hest, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2014**, *28*, 10–16.
- [56] S. Wiese, A. C. Spiess, W. Richtering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 576–579; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 604–607.
- [57] D. Li, J. R. Dunlap, B. Zhao, *Langmuir* **2008**, *24*, 5911–5918.
- [58] P. A. Zapata, J. Faria, M. P. Ruiz, R. E. Jentoft, D. E. Resasco, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8570–8578.
- [59] W.-J. Zhou, L. Fang, Z. Y. Fan, B. Albela, L. Bonneviot, F. De Campo, M. Pera-Titus, J.-M. Clacens, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4869–4872.
- [60] Z. Y. Fan, A. Tay, M. Pera-Titus, W.-J. Zhou, S. Benhabbari, X. Feng, G. Malcouronne, L. Bonneviot, F. De Campo, L. Wang, J.-M. Clacens, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *427*, 80–90.
- [61] W. Li, F. Ma, F. Su, L. Ma, S. Zhang, Y. Guo, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 744–756.
- [62] A. Khalafi-Nezhad, S. M. Haghighi, F. Panahi, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 1015–1023.
- [63] G. Nawaratna, S. D. Fernando, S. Adhikari, *Energy Fuels* **2010**, *24*, 4123–4129.
- [64] a) X. Yang, X. Wang, J. Qiu, *Appl. Catal. A* **2010**, *382*, 131–137; b) C. Yu, L. Fan, J. Yang, Y. Shan, J. Qiu, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16192–16195.
- [65] H. Tan, P. Zhang, L. Wang, D. Yang, K. Zhou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11903–11905.

- [66] a) I. F. Teixeira, A. A. S. Oliveira, T. Christofani, F. C. C. Moura, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 10203–10208; b) A. A. S. Oliveira, I. F. Teixeira, L. P. Ribeiro, E. Lorençon, J. D. Ardisson, L. Fernandez-Outon, W. A. A. MacEdo, F. C. C. Moura, *Appl. Catal. A* **2013**, *456*, 126–134; c) A. A. S. Oliveira, I. F. Teixeira, T. Christofani, J. C. Tristao, I. R. Guimaraes, F. C. C. Moura, *Appl. Catal. B* **2014**, *144*, 144–151.
- [67] L. C. A. de Oliveira, N. T. Costa, J. R. Pliego, A. C. Silva, P. P. Souza, P. S. D. Patricio, *Appl. Catal. B* **2014**, *147*, 43–48.
- [68] J. Zhang, A. Wang, Y. Wang, H. Wang, J. Gui, *Chem. Eng. J.* **2014**, *245*, 65–70.
- [69] W. Zhai, G. Li, P. Yu, L. Yang, L. Mao, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15183–15191.
- [70] a) M. F. Nsib, A. Maayoufi, M. Moussa, N. Tarhouni, A. Mas-souri, A. Houas, Y. Chevalier, *J. Photochem. Photobiol. A* **2013**, *251*, 10–17; b) T. Nakato, H. Ueda, S. Hashimoto, R. Terao, M. Kameyama, E. Mouri, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4338–4347.
- [71] W. Wua, S. Gao, W. Tu, J. Chen, P. Zhang, *Particuology* **2010**, *8*, 453–457.
- [72] L. Leclercq, A. Mouret, A. Proust, V. Schmitt, P. Bauduin, J.-M. Aubry, V. Nardello-Rataj, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14352–14358.
- [73] Y. Leng, J. Wu, P. Jiang, J. Wang, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1293–1300.
- [74] W. Q. Yizhan, W. W. Li, L. Wu, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1068–1078.
- [75] Z. Zheng, J. Wang, H. Chen, L. Feng, R. Jing, M. Lu, B. Hu, J. Ji, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1626–1634.
- [76] a) Y. He, F. Wu, X. Sun, R. Li, Y. Guo, C. Li, L. Zhang, F. Xing, W. Wang, J. Gao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 4843–4855; b) M. Tang, X. Wang, F. Wu, Y. Liu, S. Zhang, X. Pang, X. Li, H. Qiu, *Carbon* **2014**, *71*, 238–248.
- [77] H. Yang, T. Zhou, W. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7455–7459; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7603–7607.
- [78] W. Zhang, L. Fu, H. Yang, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 391–396.
- [79] a) X. Xu, Y. Li, Y. Gong, P. Zhang, H. Li, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16987–16990; b) Z. Zhu, H. Tan, J. Wang, S. Yu, K. Zhou, *Green Chem.* **2014**, *16*, 2636–2643.
- [80] X. Yang, Y. Liang, Y. Cheng, W. Song, X. Wang, Z. Wang, J. Qiu, *Catal. Commun.* **2014**, *47*, 28–31.
- [81] P. A. Zapata, J. Faria, M. P. Ruiz, D. E. Resasco, *Top. Catal.* **2012**, *55*, 38–52.
- [82] a) J. Faria, M. P. Ruiz, D. E. Resasco, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2359–2364; b) M. P. Ruiz, J. Faria, M. Shen, S. Drexler, T. Prasomsri, D. E. Resasco, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 964–974.
- [83] a) S. Drexler, J. Faria, M. P. Ruiz, J. H. Harwell, D. E. Resasco, *Energy Fuels* **2012**, *26*, 2231–2241; b) D. Shi, J. A. Faria, A. A. Rownaghi, R. L. Huhnke, D. E. Resasco, *Energy Fuels* **2013**, *27*, 6118–6124.
- [84] J. Liu, G. Lan, J. Peng, Y. Li, C. Li, Q. Yang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9558–9560.
- [85] Y. Jiang, X. Liu, Y. Chen, L. Zhou, Y. He, L. Ma, J. Gao, *Bioresour. Technol.* **2014**, *153*, 278–283.
- [86] C. Hou, H. Zhu, D. Wu, Y. Li, K. Hou, Y. Jiang, Y. Li, *Process Biochem.* **2014**, *49*, 244–249.
- [87] Y. Yu, L. Fu, F. Zhang, T. Zhou, H. Yang, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 841–848.